

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 7 日
Date of Application:

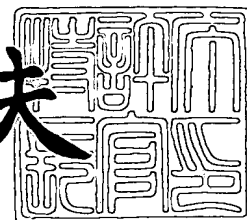
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 8 3 5 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 8 3 5 6]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



183

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 0 7 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P044156

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 田口 敏樹

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小川 学

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用インクセット及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの染料を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用インクから構成されるインクセットであって、該構成インクのいずれも、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である染料を少なくとも1つ含有するインクであることを特徴とするインクジェット用インクセット。

【請求項2】 インクセットを構成する各構成インクのいずれについても、該構成インクを単独で用いて描画した画像の褪色速度定数(k_1)と、該インクセットを構成するすべての構成インクを等量用いて描画した混合色画像の該 k_1 の測定と同じ濃度測定光に対する褪色速度定数(k_2)との比、 k_1/k_2 が0.7~1.3であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インクセット。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のインクジェット用インクセットを用いて画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、得られる画像の品質が高く、保存耐久性に優れるインクジェット記録用インクセット及びそれを用いるインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造性、取り扱い性、臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

【0004】

本発明者らは、染料を用いるインクジェット用インクについて上記問題点の解決のための技術探索を進めてきたが、水性のインクジェットインクは、水溶性であることによって画像耐久性がとくに低くなることが多い。水性インクジェットに適した染料としては、特許文献1に特定構造のヘテロ環基含有アゾ染料が、また特許文献2～4には特定構造のフタロシアニン染料が開示されており、これらの開示技術は、色相や堅牢性とを両立させる上では改良されている。しかしながら、インクジェット記録画像が屋外、室内の様々な環境下で用いられること、得られる画像の色調に依存して堅牢性が変化する現象（いわゆる変色）も見られること、とくに染料自体は堅牢であっても2種以上のインクによる描画面では染料を混合することによる相互作用のため、堅牢性が変化する現象も見られる場合があり、これらの欠陥を生じさせないために、一層の改良が求められている。

【0005】

【特許文献1】

特開 2002-371214 号公報

【特許文献2】

特開 2003-3086 号公報

【特許文献 3】

特開 2003-3099 号公報

【特許文献 4】

特開 2003-3109 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明では、従って本発明が解決しようとする課題は、得られる画像の画質が良好であって、かつ画像の色に係らず経時安定性、耐光性、耐水性等の画像堅牢性に優れたインクジェット用インクセット及びそれを用いるインクジェット画像記録方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、この課題についてインクジェット記録用インクセットを種々検討の結果、画像の堅牢性は、用いられる染料が堅牢であることは当然であるが、インクセットを構成するインクの組合せにも依存していることを見出し、この発見に基づく更なる検討によって、以下の本発明に到達した。

【0008】

(1) 少なくとも 1 種の染料を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用インクから構成されるインクセットであって、該構成インクのいずれも、酸化電位が 1.0V (vs SCE) よりも貴である染料を少なくとも 1 つ含有するインクであることを特徴とするインクジェット用インクセット。

(2) インクセットを構成する各構成インクのいずれについても該構成インクを単独で用いて描画した画像の褪色速度定数(k_1)と、該インクセットを構成するすべての構成インクを等量用いて描画した混合色画像の該 k_1 の測定と同じ濃度測定光に対する褪色速度定数(k_2)との比、 k_1/k_2 が 0.7~1.3であることを特徴とする上記 (1) 項に記載のインクジェット用インクセット。

(3) 上記 (1) 項又は (2) 項に記載のインクジェット用インクセットを用いて画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

以下に、本発明の実施の具体的形態について述べるが、本明細書においては、

インク媒体に溶解しうる染料とインク媒体に分散しうる顔料とは、内容に疑義が生じない場合には、両者をまとめて染料（すなわち広義の染料）と呼ぶ。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

（酸化電位要件）

上記の本発明の特徴は、インクセットの構成インクのいずれもが、酸化電位が 1.0V (vs SCE) よりも貴である染料を少なくとも 1つ含有していることである。好ましくは 1.10V (vs SCE) よりも貴、さらに好ましくは 1.20V (vs SCE) よりも貴、最も好ましくは 1.25V (vs SCE) よりも貴である。各インクのいずれもがこのような酸化電位を有する染料を有することにより、描画された画像が単色画像であっても複数のインクの染料が混合した画像であっても経時変色や経時褪色が低減されて、経時安定性、耐光性、耐水性等の画像堅牢性が改善される。この場合、構成インクの各々は、染料を 2 種以上含んでいて、その中に上記酸化電位の要件を満たさない染料が存在していても意外にもその影響は少なく、発明の効果が発揮される。その機構は不明であるが、少なくとも一つ含まれている酸化電位が 1.0V よりも貴である染料の寄与が支配的であるためと考えている。しかしながら、各構成インクとも酸化電位が 1.0V よりも貴である染料がインクに含まれる染料全体の 50 質量%以上であることが望ましい。

【0010】

酸化電位の測定法としては、染料を溶解した水溶液もしくは水混合溶媒系における滴下水銀電極法（ポーラログラフィー）、サイクリックボルタンメトリー法（CV）、回転リングディスク電極法、櫛形電極法等、種々の測定法が利用可能である。酸化電位の測定について具体的に説明する。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶解し、上記測定法を用いて SCE（飽和カロメル電極）に対する値として測定する。また用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解

質や溶媒については藤嶋昭他著”電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊) 101~118ページに記載がある。

【0011】

酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を用いて校正することにより、測定された電位の値の再現性を保証することができ、かつ上記いずれの電位測定手段でも同じ測定値を得ることができる。

【0012】

本発明における酸化電位は、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN,N-ジメチルホルムアミド中(化合物の濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)で、参照電極としてSCE(飽和カロメル電極)、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポラログラフィーにより測定した値を使用する。水溶性染料の場合では直接N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し辛い場合があるが、その場合には出来る限り少量の水を用いて染料を溶解した後、含水量が2%以下となるようにN,N-ジメチルホルムアミドで希釈して測定する。

【0013】

(酸化速度要件)

インクセットの構成インクは、それぞれが酸化電位が1.0Vよりも貴である染料を含有しているに加えて、さらにそれぞれのインクを単独で用いて描画した単色画像の褪色速度定数(k_1)と、インクセットを構成するすべての構成インクを等量用いて描画した混合色画像の該 k_1 の測定と同じ濃度測定光に対する褪色速度定数(k_2)との比、 k_1/k_2 が0.7~1.3であるようにインクセットを調製すると、得られた画像の堅牢性が一層向上することが見出された。

【0014】

ここで、褪色速度定数(k_1)及び褪色速度定数(k_2)は、次のように求められる。すなわち、該染料を、水性媒体中に溶解および/または分散してなるインクを反射型メディアに描画して得られた画像をステータスAフィルターを通して反射濃度を測定し、当該フィルター光による反射濃度測定値が、0.90~1.10の点を選

択してそのインクの初期濃度とし、この印画物を、5ppmのオゾンを常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の80%となるまでの時間 t を求め、褪色が一次の化学反応速度式に従うとして「 $0.8 = \exp(-k_1 \cdot t)$ 」なる関係式によって強制褪色速度定数(k_1)が求められる。

同様に、インクセットを構成するすべての構成インクを等量用いて描画した混合色画像について、混合色の画像の k_1 の測定と同じ濃度測定光による褪色速度定数(k_2)が同じ測定方法で得られる。

【0015】

測定に供するインクが、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックの場合、得られる褪色速度定数(k_1)は、 k_{1c} , k_{1m} , k_{1y} , k_{1bk} と表され、それぞれの場合の褪色速度定数比 (k_1/k_2) は、 $(k_1/k_2)_c$, $(k_1/k_2)_m$, $(k_1/k_2)_y$, $(k_1/k_2)_{bk}$ と表される。

なお、ブラックインクについての k_1/k_2 比、すなわち $(k_1/k_2)_{bk}$ を求める際の濃度測定光としては、ステータスA緑フィルターを用いる。ブラックインクは本来視覚的にグレー（中性色）であるが、ステータスA緑フィルターを用いた $(k_1/k_2)_{bk}$ は、濃度測定を視覚中性光で行なったものと実質的な差異はない。

【0016】

（インクセットの構成）

本発明のインクセットは、公知の任意の構成を取ることができる。フルカラーの画像を描画するためには、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクの3色インクのセットが必要であり、シャドー部の黒のしまりのよい高画質の画像を得るためには、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクの4色構成が好ましい。さらに階調表現の豊かな画像を描くためには、例えば、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ライトシアンインク、ライトマゼンタインク、ダークイエローインク及びブラックインクの構成のインクセットが好ましい。これらの各インクに含まれている上記電位要件を満たす本発明に適用される染料、好ましくは上記電位要件を満たし、かつ上記褪色速度定数比を満たす染料は、以下の構造群の化合物から選択される。

【0017】

〈ブラックインク〉

本発明における着色剤であるブラック染料は、 λ_{\max} が500nm から700nm にあり、吸光度1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm 以上（好ましくは120nm 以上250nm以下、より好ましくは120nm 以上200nm以下）である染料が好ましい。このような好ましい染料としては、一般式（1）で表される染料が挙げられる。

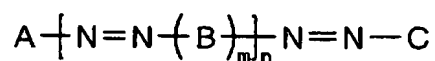
一般式（1）で表されて、オゾン褪色速度定数が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下である特性を有する染料をこの明細書では「b 染料」とよぶこととする。また、一般式（1）で表される化合物であって、 λ_{\max} が500nm から700nm にあり、吸光度1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm 以上であるアゾ染料を「a 染料」とよぶこととする。上記の a 染料及び b 染料に含まれる染料をブラック染料（a b）と称することにする。

一般式（1）で表される化合物について以下に記載する。

【0018】

【化1】

一般式（1）



【0019】

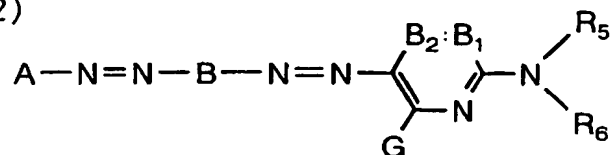
一般式（1）中、A、BおよびCは、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す（AおよびCは一価の基であり、Bは二価の基である）。mは1または2であり、nは0以上の整数である。但し、A、BおよびCの少なくとも1つは、置換されていてもよい複素環基である。

一般式（1）で表されるアゾ染料（a 染料）は、特に下記一般式（2）で表される染料であることが好ましい。

【0020】

【化2】

一般式 (2)



【0021】

上記一般式 (2) 中、A、B は一般式 (1) におけると同義である。B₁ および B₂ は、各々 =CR₁ - および -CR₂ = を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR₁ - または -CR₂ = を表す。

G、R₁ および R₂ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、複素環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

R₅、R₆ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、R₅、R₆ が同時に水素原子であることはない。

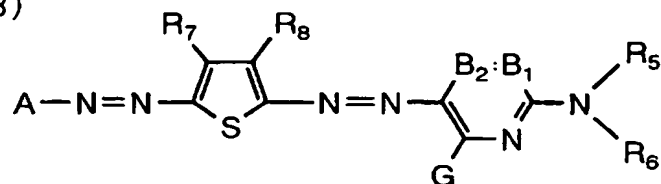
また、R₁ と R₅、あるいは R₅ と R₆ が結合して 5 乃至 6 員環を形成しても良い。

一般式 (2) で表されるアゾ染料は、さらに下記一般式 (3) で表される染料であることが好ましい。

【0022】

【化3】

一般式 (3)



【0023】

上記一般式 (3) 中 R7 および R8 は、一般式 (2) の R1 と同義である。

【0024】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は 1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 16 であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0025】

1 価の芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1 価の芳香族基の炭素原子数は 6 ~ 20 であることが好ましく、6 から 16 がさらに好ましい。1 価の芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよび m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。2 価の芳香族基は、これらの 1 価の芳香族基を 2 価にしたものであ

り、その例にはとしてフェニレン、p-トリレン、p-メトキシフェニレン、o-クロロフェニレンおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。

【0026】

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。1価及び2価の複素環基に用いられる複素環の例には、ピリジン、チオフェン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、及びフラン環が含まれる。

【0027】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0028】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0029】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0030】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基とは、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0031】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0032】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0033】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。上記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0034】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0035】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0036】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0037】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0038】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0039】

アミノ基には、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していて

もよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基および無置換の複素環アミノ基が含まれる。複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0040】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0041】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0042】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイル

アミノ基が含まれる。

【0043】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0044】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0045】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0046】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0047】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0048】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0049】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0050】

アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0051】

アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0052】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0053】

次に、一般式（1）、（2）および（3）について説明する。

以下の説明において、基、置換基は、既に説明したことが適用される。

一般式（1）において、A、B、Cは、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基（A、Cは1価の芳香族基、例えばアリール基；Bは2価の芳香族基、例えばアリーレン基）または置換されていてもよい複素環基（A、Cは1価の複素環基；Bは2価の複素環基）を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

置換基としてはアリールアゾ基または複素環アゾ基であってもよい。

また、A、B、Cの少なくとも二つは、好ましくは複素環である。

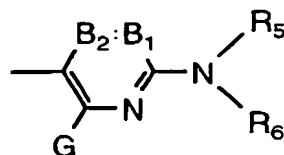
【0054】

Cの好ましい複素環基として、下記一般式（4）で表される芳香族含窒素6員複素環基があげられる。Cが、下記一般式（4）で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式（1）は一般式（2）に相当する。

【0055】

【化4】

一般式（4）



【0056】

一般式（4）において、B₁ および B₂ は、各々 =CR₁ - および -CR₂ =

を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_1$ —または $-CR_2$ —を表すが、各々 $=CR_1$ —、 $-CR_2$ —を表すものがより好ましい。

R_5 、 R_6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。 R_5 、 R_6 で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_5 、 R_6 が同時に水素原子であることはない。

【0057】

G 、 R_1 、 R_2 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

【0058】

G で表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含

む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

【0059】

R₁、R₂で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していても良い。

R₁とR₅、あるいはR₅とR₆が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

A、R₁、R₂、R₅、R₆、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、R₁、R₂で挙げた置換基を挙げることができる。また、A、R₁、R₂、R₅、R₆、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。

【0060】

Bが環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(a)か

ら (e) で表されるチオフエン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好ましい。なお、Bが (a) で表されるチオフエン環であり、Cが前記一般式 (4) で表される構造であるときは、 $n = 1$ のときの一般式 (1) は一般式 (3) に相当することになる。

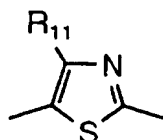
【0061】

【化5】

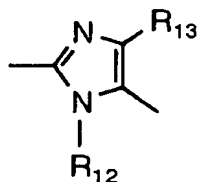
(a)



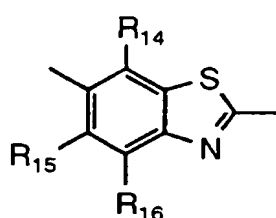
(b)



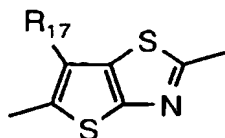
(c)



(d)



(e)



【0062】

上記一般式 (a) から (e) において、 R_9 から R_{17} は、一般式 (2) における G 、 R_1 、 R_2 と同義の置換基を表す。

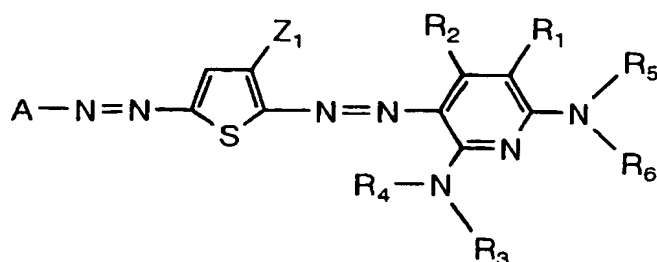
【0063】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式 (5) で表されるものである。

【0064】

【化 6】

一般式(5)



【0065】

式中、 Z_1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 Z_1 は、 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0 を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2～20 のアシル基、炭素数 2～20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリールスルホニル基、炭素数 1～20 のカルバモイル基及び炭素数 1～20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0066】

R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 は、一般式(2)と同義である。 R_3 、 R_4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0067】

一般式(5)で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(2)で説明した置換基

、 G 、 R_1 、 R_2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式 (1) または (2) の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0068】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基 (例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基 (例えばベンゼンスルホニル基)) を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基 (例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基 (例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基 (例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基 (例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基 (例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基 (例えば、トリフロロメチル) を挙げることができる。

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ)、カルバモイル基 (例えば、*N*-エ

チルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、およびヘテロ環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。

σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0069】

前記一般式(3)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R_5 および R_6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R_5 および R_6 が共に水素原子であることは無い。

Gとして、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

Aのうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

B_1 および B_2 が、それぞれ $=CR_1-$ 、 $-CR_2=$ であり、 R_1 、 R_2 は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0070】

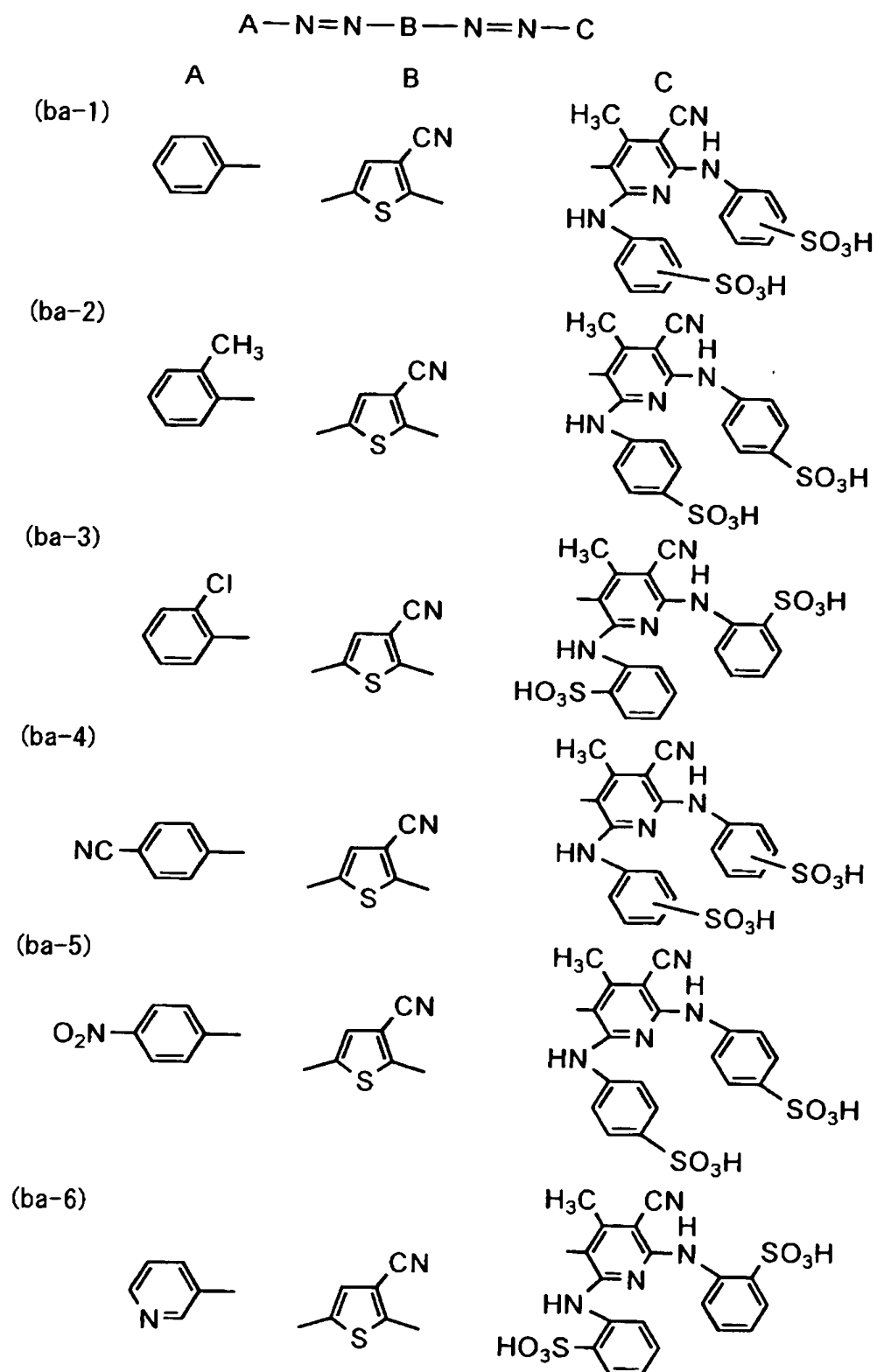
尚、前記アゾ染料の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0071】

前記アゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではなく、またカルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

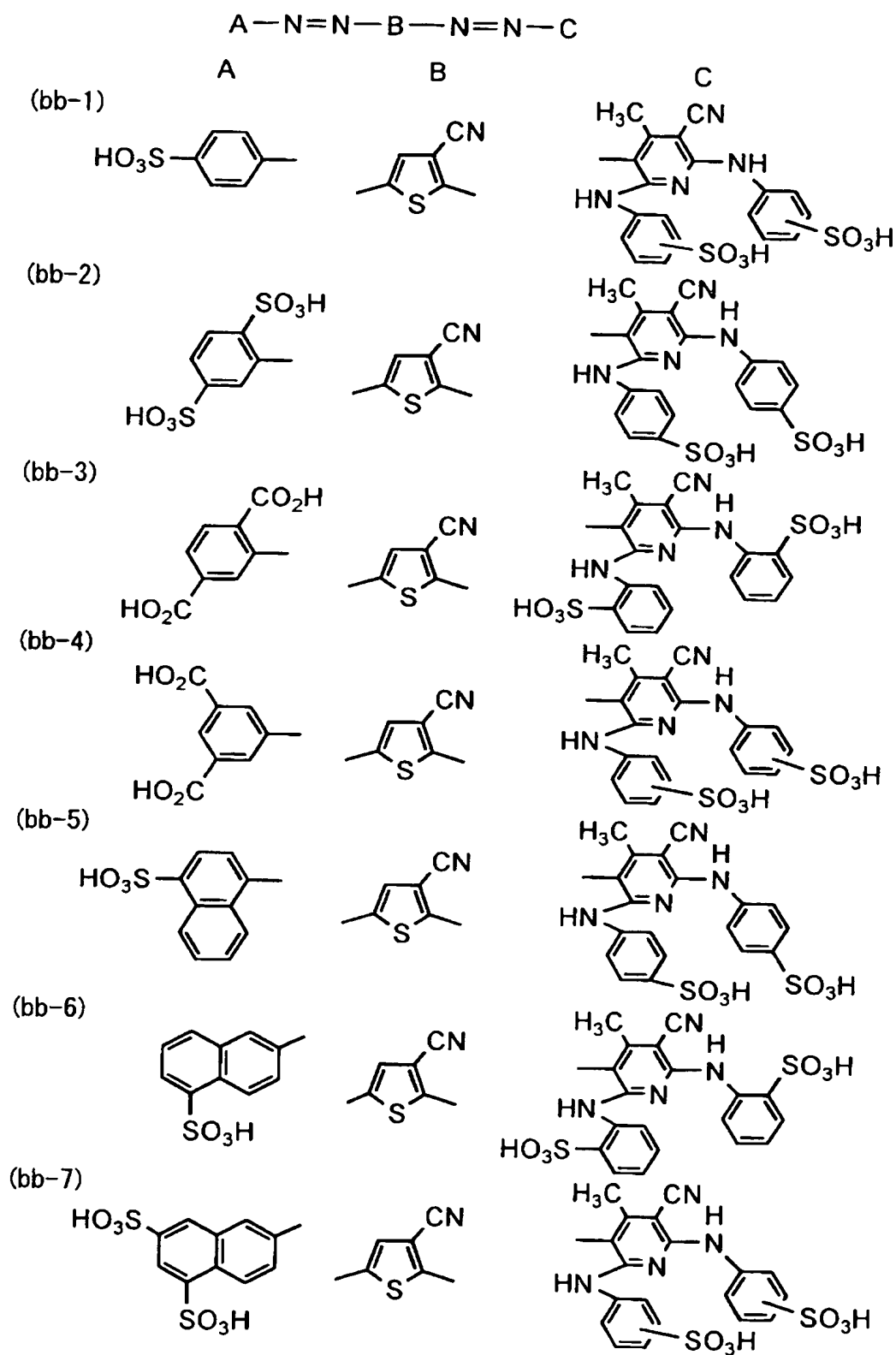
【0072】

【表 1】



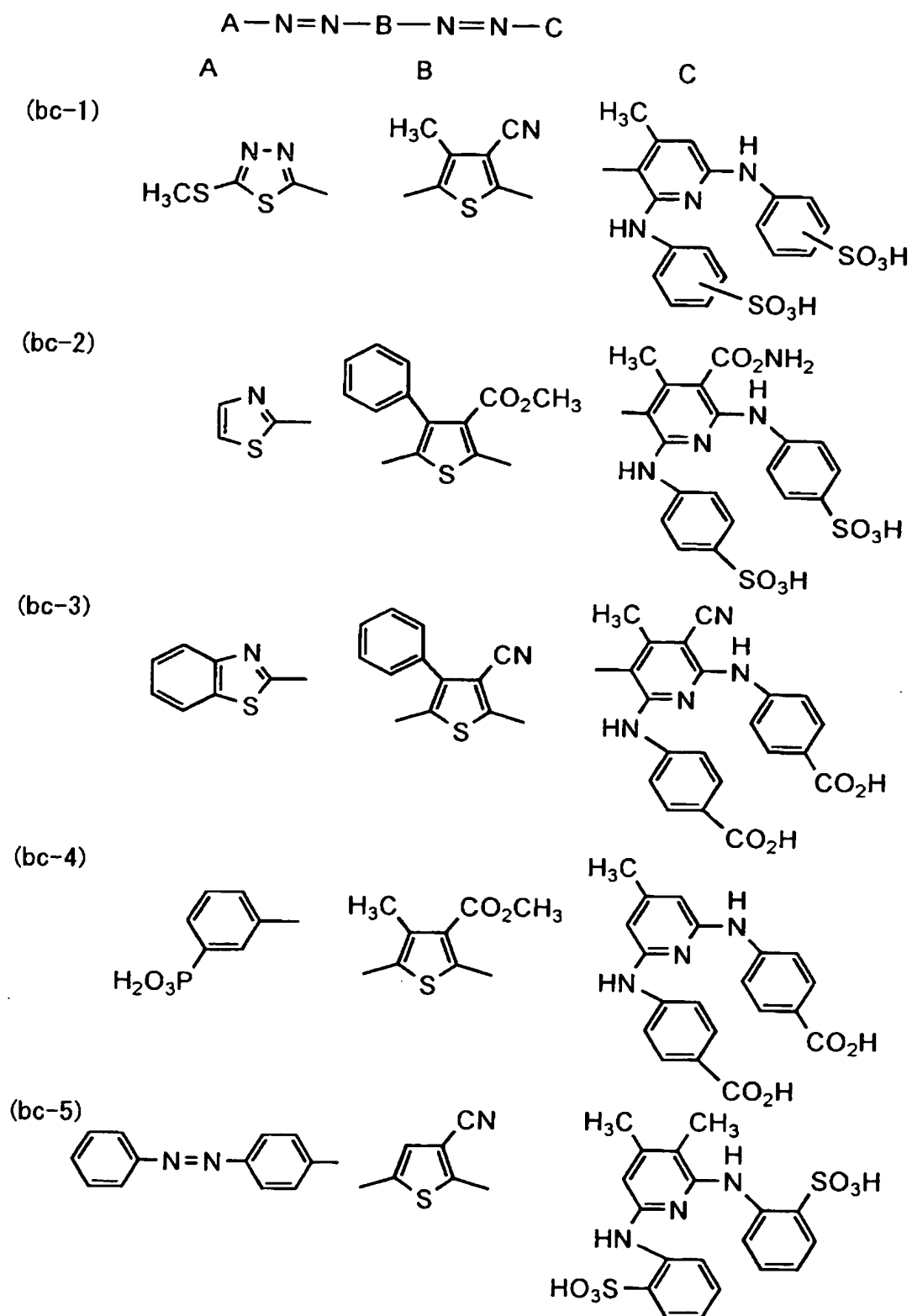
【0073】

【表 2】



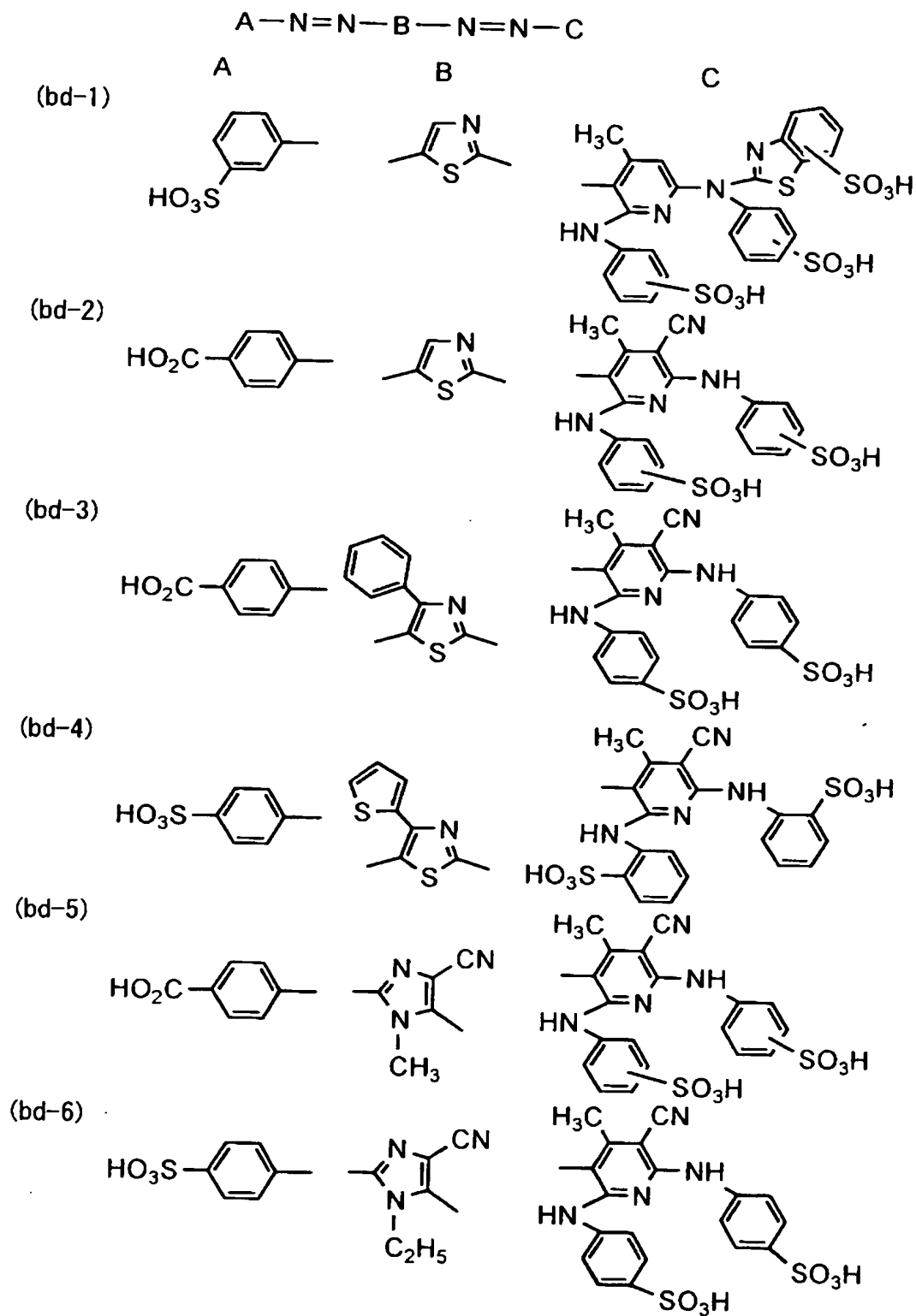
【0074】

【表 3】



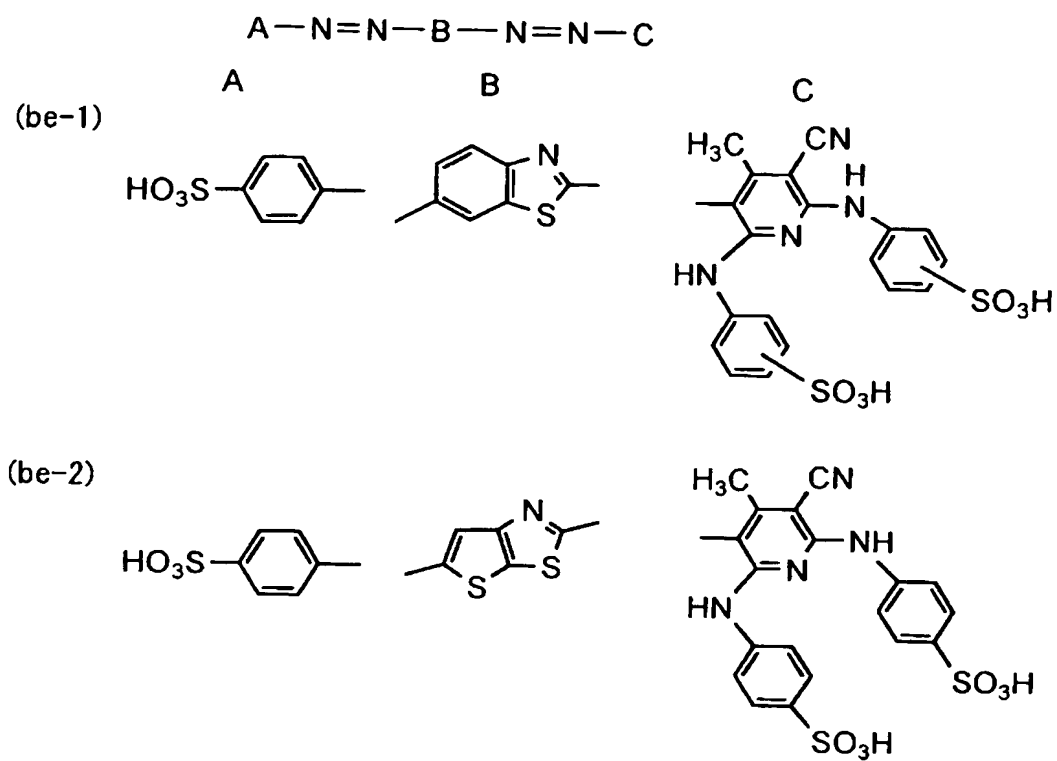
【0075】

【表 4】



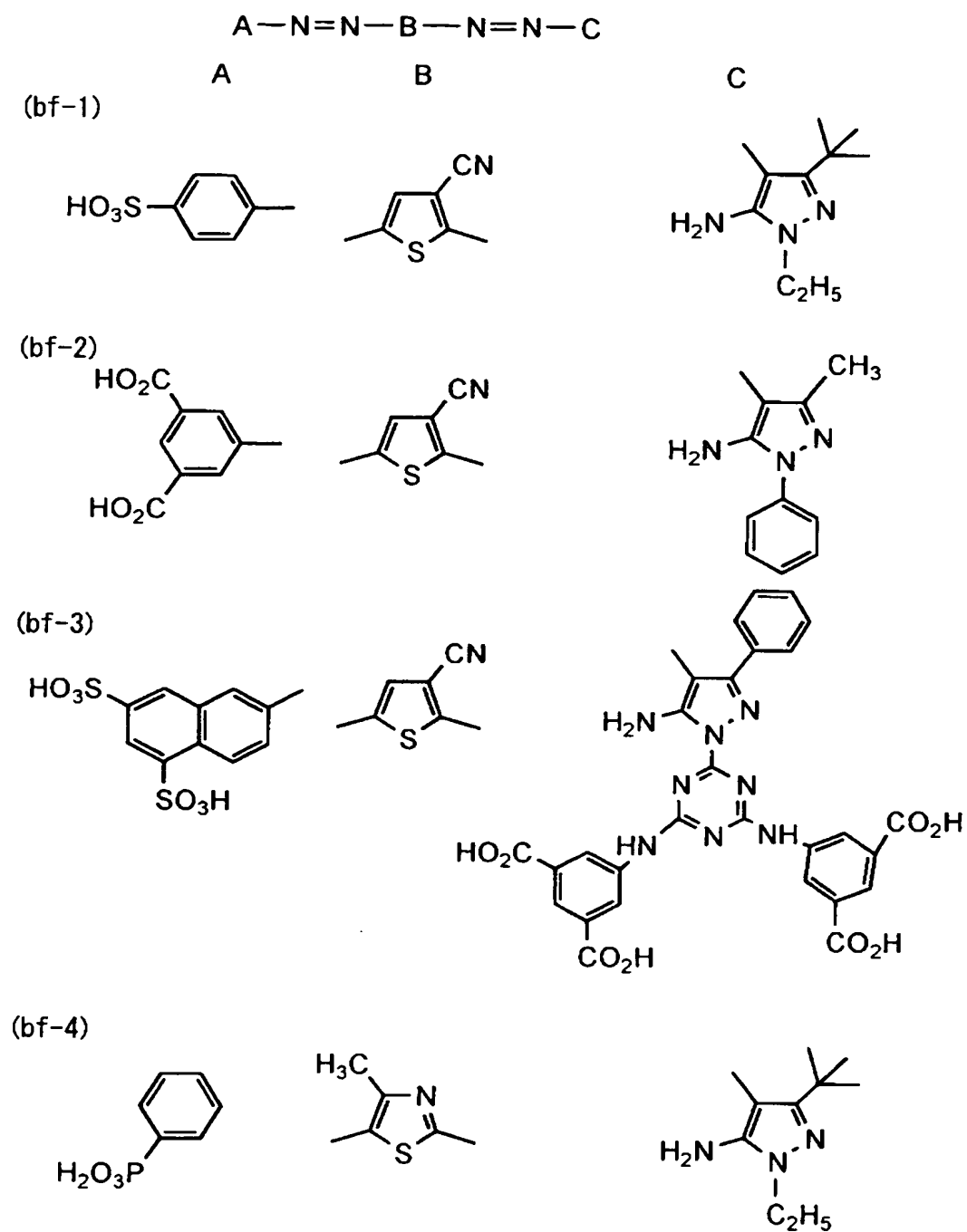
【0076】

【表 5】



【0077】

【表 6】



【0078】

前記一般式 (1)、(2)、(3)、(5) で表されるアゾ染料 (a 染料) は、ジアゾ成分とカップラーとのカップリング反応によって合成することができる。主たる合成法としては、特願 2002-113460 に記載の方法により合成できる。

【0079】

λ_{\max} が350nm から500nm にある染料は後述のイエロー色素及び黄色顔料が好ましく用いられる。

【0080】

本発明のブラックインク組成物は、「ブラック染料 (a b)」[前記1) の (a) に記載の b 染料、一般式 (1) で表される a 染料]を好ましくは、0.2～20 質量%含有し、より好ましくは、0.5～15 質量%含有する。

【0081】

本発明のブラックインク組成物は、上記ブラック染料 (a b) の少なくとも1種を水性媒体中に溶解および／または分散してなるインク組成物であることを特徴としている。

【0082】

本発明の前記ブラック染料 (a b) (好ましくは前記 a 染料) は実質的に水溶性又は水分散性のものである。特に本発明のブラック染料を含むインク組成物は染料が水溶性のものであって、溶液タイプのインク組成物であることが好ましい。具体的には20℃における染料の水への溶解度は2質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上である。また、本発明で使用する上記染料は、20℃における染料の水への溶解度が2質量%以上であるものが好ましい。

【0083】

また、二種以上のインク組成物を併用する場合、インク組成物中に含まれる染料は、単独であっても混合物であってもよい。混合物の場合、本発明のインク組成物において、該本発明のブラック染料 (a b) を少なくとも10質量%以上含有していることが好ましい。

【0084】

また、二種以上のインク組成物を作製する際には、一方を薄いライト系のインク、一方を濃いインクとすることができるが、本発明では、このようなインクの作り分けをすることも可能であるし、ほとんど濃度が同じインク組成物を作製することも可能である。

【0085】

ブラック染料 (a b) 以外の使用可能な染料としては、トリアリールメタン染料、アントラキノン染料、アントラピリドン染料、アゾメチン染料、アゾ染料、シアニン染料、メロシアニン染料、オキソノール染料等当該分野で公知の染料を単独または組合せ（好ましくはブラック染料となるように組合せ）て使用することが可能である。中でも特にアゾ染料が好ましい。又、黒の顔料を併用することも可能である。この例としてはカーボンブラック等が好ましく使用される。

【0086】

〈マゼンタインク〉

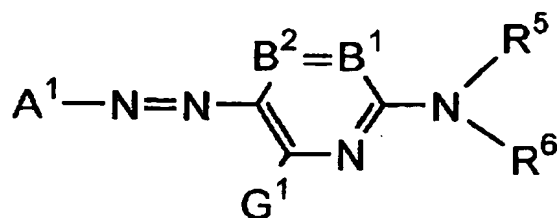
本発明のマゼンタインクとしての着色剤は、複素環基またはヘテロ環基がアゾ基に直接結合したアゾ染料であり、好ましくはアゾ基の両側に複素環基またはヘテロ環基が直接結合したアゾ染料である。この構造でかつ後述するように適当なハメット σ 値の置換基を有する着色剤は、染料のオゾン等の酸化性ガスとの反応性が低減され、その酸化電位を 1.0V (vs SCE) よりも貴とすることができる。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1.1V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2V (vs SCE) より貴であるものが最も好ましい。

本発明におけるマゼンタ、ライトマゼンタインクなどに用いられるマゼンタ染料としては、一般式 (M-I) で表される化合物が好ましい。

【0087】

【化7】

一般式 (M-I)



【0088】

一般式 (M-I) において、A¹は5員複素環基を表す。

B¹およびB²は各々=CR¹-、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が

窒素原子、他方が $=CR^1-$ または $-CR^2=$ を表す。 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

【0089】

G^1 、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R^1 と R^5 、あるいは R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成しても良い。

【0090】

前記一般式(M-1)の染料について更に詳細に説明する。

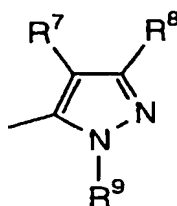
一般式(M-1)において、 A^1 は5員複素環基を表す。該複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を

有していても良い。中でも下記一般式 (a) から (f) で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0091】

【化8】

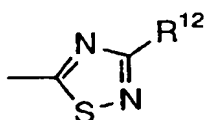
一般式(a)



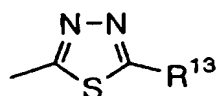
(b)



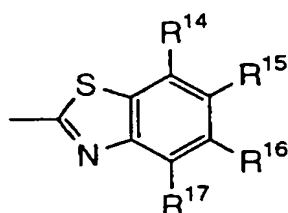
(c)



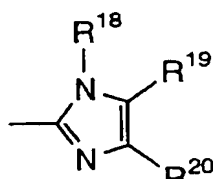
(d)



(e)



(f)



【0092】

上記一般式 (a) から (f) において、R⁷からR²⁰は一般式 (M-I) におけるG¹、R¹、R²と同じ置換基を表す。

一般式 (a) から (f) のうち、好ましいのは一般式 (a)、(b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (a) で表されるピラゾール環である。

一般式 (M-I) において、B¹およびB²は各々=C R¹-および-C R²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹-または-C R²=を表すが、各々=C R¹-、-C R²=を表すものがより好ましい。

R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカ

ルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R⁵、R⁶は好ましくは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。ただし、R⁵およびR⁶が同時に水素原子であることはない。

【0093】

G¹、R¹およびR²は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G¹としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素

環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アミノ基（好ましくは、アニリノ基）、またはアシルアミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

【0094】

R¹、R²として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成しても良い。

A¹が置換基を有する場合、またはR¹、R²、R⁵、R⁶またはG¹の置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G¹、R¹、R²で挙げた置換基を挙げる事ができる。

本発明の一般式(M-I)の染料が水溶性染料である場合には、A¹、R¹、R²、R⁵、R⁶、G¹上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【0095】

本明細書において使用される用語（置換基）について説明する。これら用語は一般式(M-I)及び後述の一般式(M-I a)における異なる符号間であっても共通である。

【0096】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0097】

脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。本明細書で、「置換アルキル基」等に用いる「置換」とは、「アルキル基」等に存在する水素原子が上記G¹、R¹、R²で挙げた置換基等で置換されていることを示す。

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0098】

芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6～16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニル基が含まれる。

【0099】

複素環基には、置換複素環基が含まれる。複素環基は、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換複素環基の置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが

含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0100】

カルバモイル基には、置換カルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0101】

アルコキシカルボニル基には、置換アルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0102】

アリールオキシカルボニル基には、置換アリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0103】

複素環オキシカルボニル基には、置換複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジリオキシカルボニル基が含まれる。

アシル基には、置換アシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0104】

アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0105】

アリールオキシ基には、置換アリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0106】

複素環オキシ基には、置換複素環オキシ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0107】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0108】

アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0109】

カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-

メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0110】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0111】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0112】

アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換複素環アミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0113】

アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0114】

ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0115】

スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0116】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0117】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換アリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0118】

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、それぞれ置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリールスルホニルアミノ基が含まれ

る。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基及び炭素原子数が7～20のアリールスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0119】

複素環スルホニルアミノ基には、置換複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チエニルスルホニルアミノ基、3-ピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0120】

アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基には、それぞれ置換アルキルチオ基、置換アリールチオ基及び置換複素環チオ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0121】

アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリールスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0122】

複素環スルホニル基には、置換複素環スルホニル基が含まれる。複素環として

は、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チエニルスルホニル基、3-ピリジルスルホニル基が含まれる。

アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、それぞれ置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

【0123】

複素環スルフィニル基には、置換複素環スルフィニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジルスルフィニル基が含まれる。

【0124】

スルファモイル基には、置換スルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

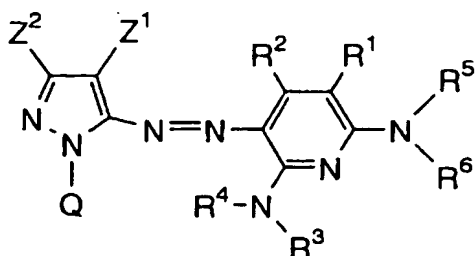
【0125】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式（M-I a）で表されるものである。

一般式（M-I a）

【0126】

【化9】



【0127】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 は一般式(M-I)と同義である。

R^3 および R^4 は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、または複素環基が特に好ましい。

【0128】

Z^1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z^1 は σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

Z^2 は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。 Z^2 は好ましくは脂肪族基であり、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。

Qは水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シク

ロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0129】

一般式 (M-I a) で説明した各置換基の水素原子は置換されていても良い。該置換基としては、一般式 (M-I) で説明した置換基、 G^1 、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則だが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96~103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式 (1 a) の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0130】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基 (例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基 (例えばフェニルスルホニル基) を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、*n*-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N,N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾリル）を挙げることができる。

σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0131】

前記一般式 (M-I) で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R^5 および R^6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 および R^6 が共に水素原子であることは無い。

G^1 として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

A¹のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

B¹およびB²がそれぞれ $\text{=CR}^1\text{--}$ 、 $\text{--CR}^2\text{=}$ であり、R¹、R²は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0132】

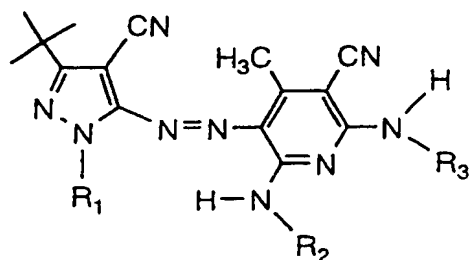
尚、前記一般式(M-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0133】

前記一般式(M-I)で表される化合物(アゾ染料)の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0134】

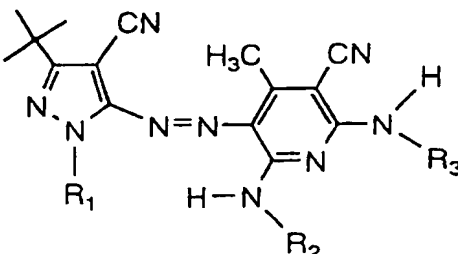
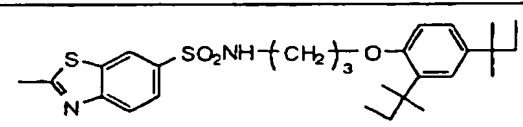
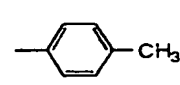
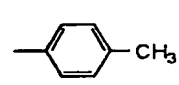
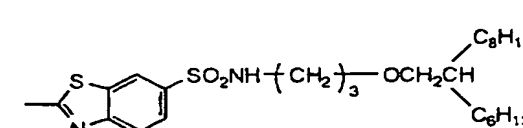
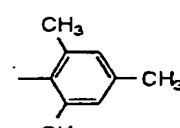
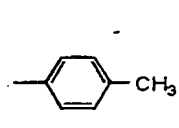
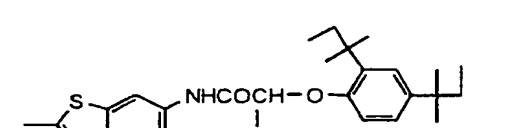
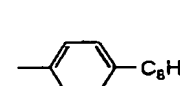
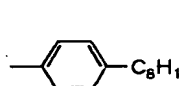
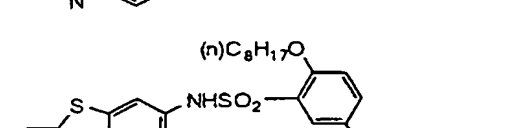
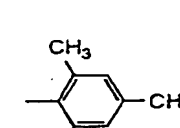
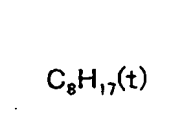

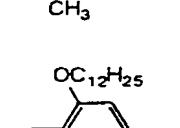
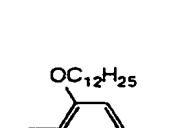
【表 7】



染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

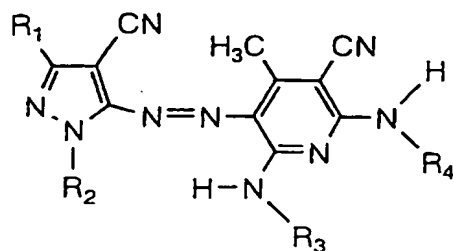
【0135】

【表 8】

			
染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

【0136】

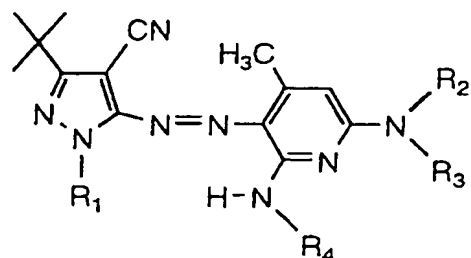
【表 9】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				
a-16				
a-17				

【0137】

【表 10】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-18				
a-19		-SO ₂ CH ₃		
a-20		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-21		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)
a-22		H		
a-23		H		
a-24		H		
a-25				

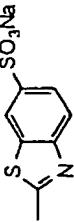
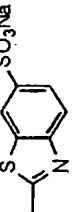
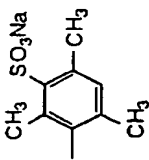
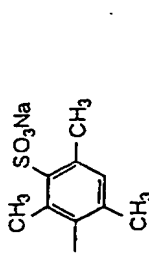

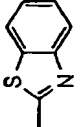
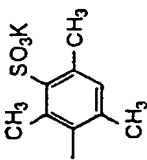
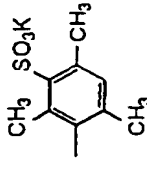
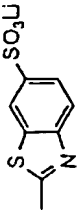
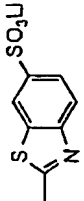
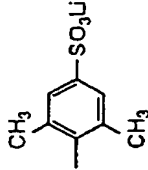
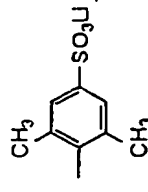
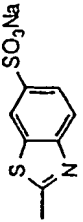
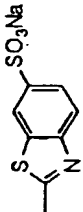
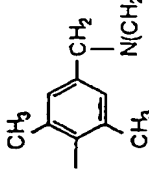
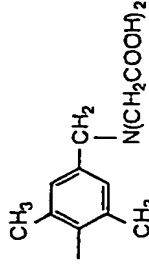
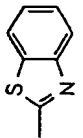
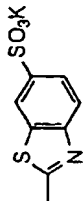
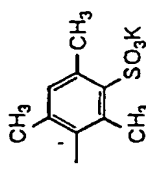
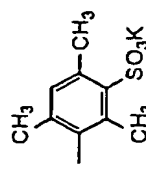
【0138】

【表 12】

染料	R ₁				R ₂				R ₃				R ₄			
a-32																
a-33																
a-34																
a-35																

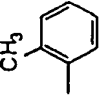




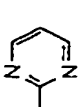
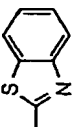

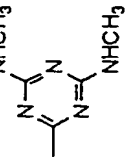
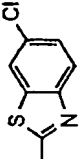
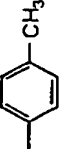


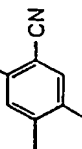
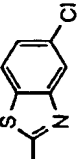


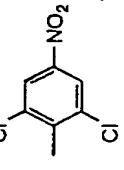

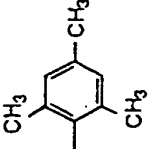
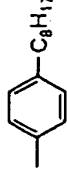

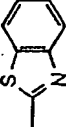
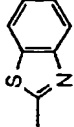
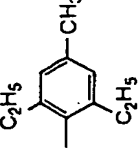
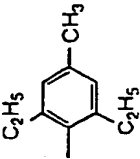
【0140】

【表 13】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-36				
a-37				
a-38				
a-39				
a-40				

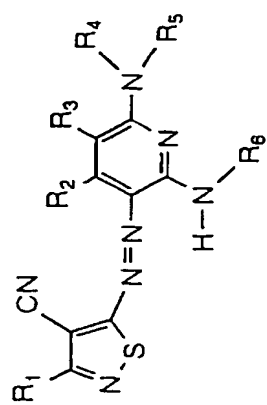
【0141】

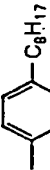

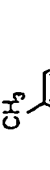

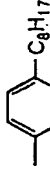
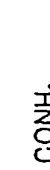


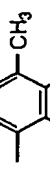

【表 14】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-41		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-42		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COCH ₃
a-43		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-44		CN		H	H			SO ₂ CH ₃
a-45		Br		H	CONH ₂			
a-46		CN		CH ₃	H			

【0142】

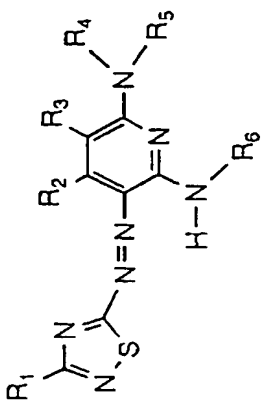
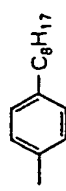
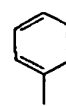
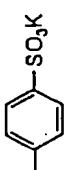
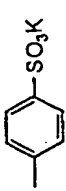
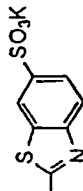
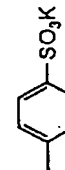
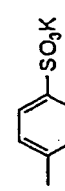
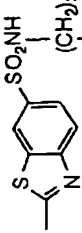
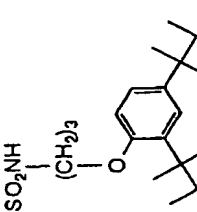
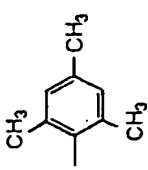
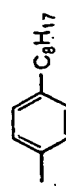
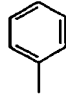
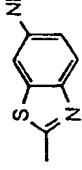
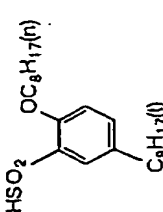
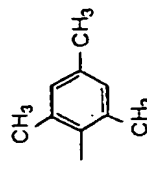
【表 15】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		

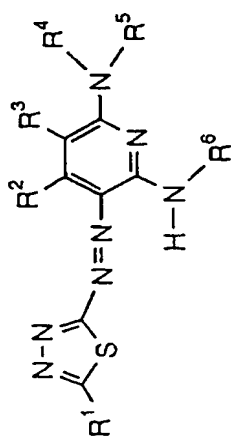
【0143】

【表 17】

染料						
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3	-S-CH ₂ -SO ₃ K	CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H	 		
c-5		H	H	 		C ₈ H ₁₇ (t)

【0145】

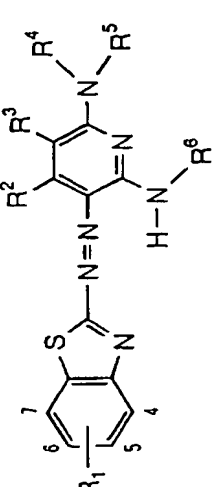
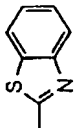
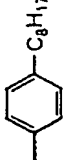
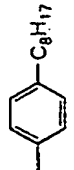
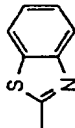
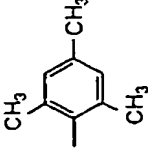
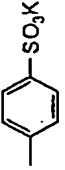
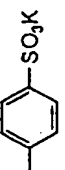
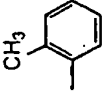
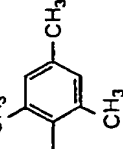
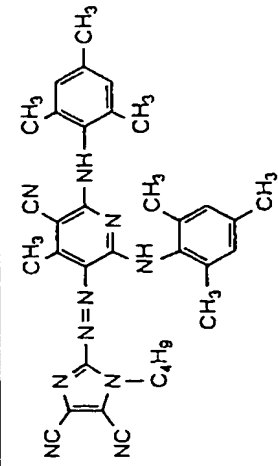
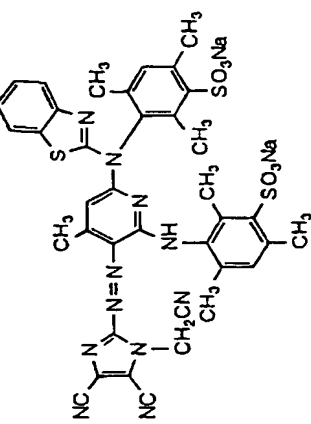
【表 18】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

【0146】

【表19】

染料						
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		
f-1						
f-2						

【0147】

本発明のマゼンタインク組成物は、前記M-1のアゾ染料の少なくとも1種を

、水性媒体中に溶解および／または分散してなり、アゾ染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

【0148】

本発明に用いられる前記M-1アゾ染料は、実質的に水溶性のものである。実質的に水溶性とは、20℃の水に2質量%以上溶解することを指す。

また、マゼンタインク組成物には、前記M-1アゾ染料とともに他のマゼンタ色素を併用しうる。

併用しうるマゼンタ色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素（本発明の一般式（M-I）以外）；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン色素；例えばアリーリデン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、オキソノール色素のようなメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサントゲン色素のようなカルボニウム色素、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系色素、例えばジオキサジン色素等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0149】

〈シアンインク〉

本発明のシアンインクとしての着色剤は、オゾン等の酸化性ガスとの反応性を下げる等の目的のために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を1.0V（vs SCE）よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V（vs SCE）よりも貴であるものがより好ましく、1.2V（vs SCE）より貴であるものが最も好ましい。

【0150】

酸化電位の値（E_{ox}）は当業者が容易に測定することができる。この方法に関

しては、例えばP. Delahay著"New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954年 Interscience Publishers社刊) やA. J. Bard他著"Electrochemical Methods" (1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著"電気化学測定法" (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0151】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばヒドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

【0152】

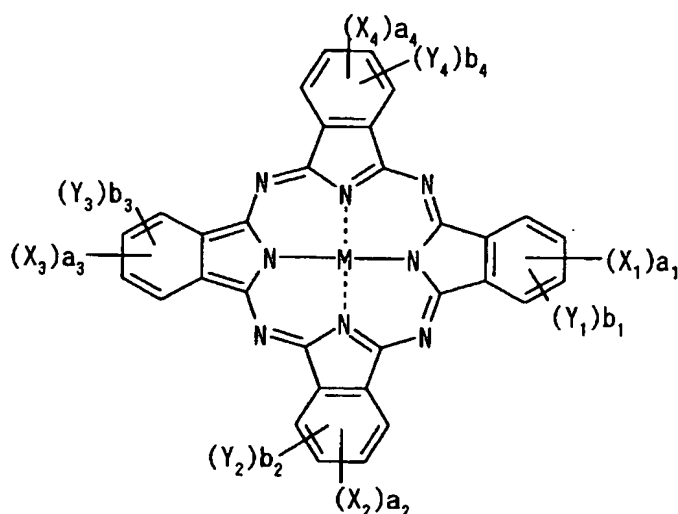
E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

【0153】

本発明においては、特に一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン系色素を用いることが好ましい。

【0154】

【化10】



【0155】

本発明に用いる一般式 (C-I) の化合物について、詳細に説明する。

一般式 (C-I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ および $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ および $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_1 \sim a_4$ のいずれかが 2 以上の数を表す場合、 $X_1 \sim X_4$ の内、複数存在するのは同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ を含んでいてもよい。

【0156】

上記 Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基が最も好ましい。

上記 R₁、R₂ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基がさらに好ましい。但し、R₁、R₂ がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0157】

R₁、R₂ および Z が表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が 1 ～ 30 のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。

この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

【0158】

R₁、R₂ および Z が表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が 5 ～ 30 のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク

安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃および Y₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0159】

R₁、R₂および Zが表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が 2～30 のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃および Y₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0160】

R₁、R₂および Zが表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が 7～30 のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃および Y₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0161】

R₁、R₂および Zが表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が 6～30 のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃および Y₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させる

ので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基としては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正のものが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、または4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、または4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0162】

R_1 、 R_2 および Z が表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下に R_1 、 R_2 および Z で表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述の Z 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0163】

Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0164】

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0165】

Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

【0166】

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルスルホニルエチル基

、3-フェノキシプロピル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アリール基(例えば、フェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2,4-ジ-tert-アミルフェニル基)、複素環基(例えば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基)、

【0167】

シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ基、3-メトキシカルバモイル基)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド基)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基)、

【0168】

カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシ

カルボニル基、ブチルオキシカルボニル基)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基)、

【0169】

シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル基)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0170】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウム

イオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料 1 分子中少なくとも 2 個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも 2 個有することが特に好ましい。

【0171】

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4 の整数を表すが、全てが同時に 0 になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4 の整数を表す。なお、 $a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ のいずれかが 2 以上の整数であるときは、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかは複数個存在することになり、それらは同一でも異なっているてもよい。

【0172】

a_1 と b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_1 が 1 または 2 を表し、 b_1 が 3 または 2 を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_1 が 1 を表し、 b_1 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

a_2 と b_2 、 a_3 と b_3 、 a_4 と b_4 の各組み合わせにおいても、 a_1 と b_1 の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0173】

M は水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

M として好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等が挙げられる。

酸化物としては、VO、GeO 等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂ 等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl 等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al 等が好ましく、Cu が最も好ましい。

【0174】

また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、Pc-M-L-M-Pc）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0175】

Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0176】

前記一般式（C-I）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

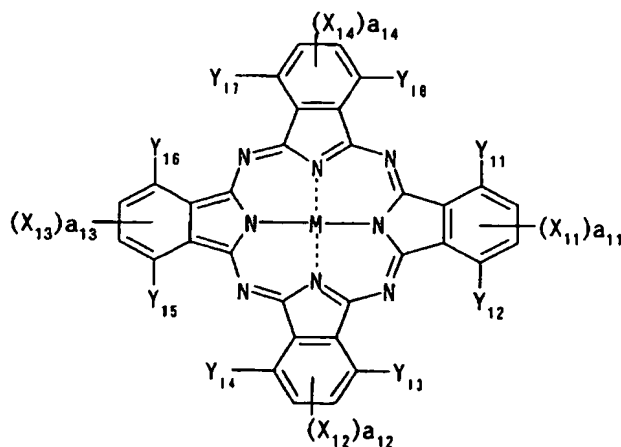
【0177】

前記一般式（C-I）で表されるフタロシアニン染料のなかでも、前記一般式（C-II）で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式（C-II）で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

一般式（C-II）

【0178】

【化11】



【0179】

前記一般式 (C-I I) において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は一般式 (C-I) 中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 M_1 は一般式 (C-I) 中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

【0180】

一般式 (C-I I) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 の整数であり、好ましくは $a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14}$ は 4 以上 6 以下である。特に好ましくは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ である。

【0181】

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ を含んでいてもよい。

一般式 (C-I I) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0182】

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ または $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

【0183】

Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素有する場合 (ラセミ体での使用) が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、またはスルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0184】

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基

、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基がより好ましい。ただし R_1 及び R_2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、またはスルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0185】

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、またはスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 であることが好ましく、全てが 1 であることが特に好ましい。

M_1 は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化合物を表し、特に Cu、Ni、Zn、または Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

【0186】

前記一般式 (C-I I) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含ま

れる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウムイオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料 1 分子中に少なくとも 2 個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも 2 個有することが特に好ましい。

【0187】

前記一般式 (C-I I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0188】

本発明のフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの 4 つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σp 値の合計で 1.6 以上となるように導入することが好ましい。

ハメットの置換基定数 σp 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σp 値と σm 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。

【0189】

前記一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1\sim 4$) および Y_m ($m=1\sim 4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好

ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式 (C-I) および (C-II) で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0190】

(1) β -位置換型: 2 および/または 3 位、6 および/または 7 位、10 および/または 11 位、14 および/または 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(2) α -位置換型: 1 および/または 4 位、5 および/または 8 位、9 および/または 12 位、13 および/または 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(3) α , β -位混合置換型: 1 ~ 16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0191】

本明細書中において、構造が異なる (特に、置換位置が異なる) フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型を使用する。

【0192】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH発行'Phthalocyanines-Properties and Applications'(P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0193】

本発明の一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許 00/17275 号、同 00/08103 号、同 00/08101 号、同 98/41853 号、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のど

の位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α , β -位混合置換型混合物として得られる。

【0194】

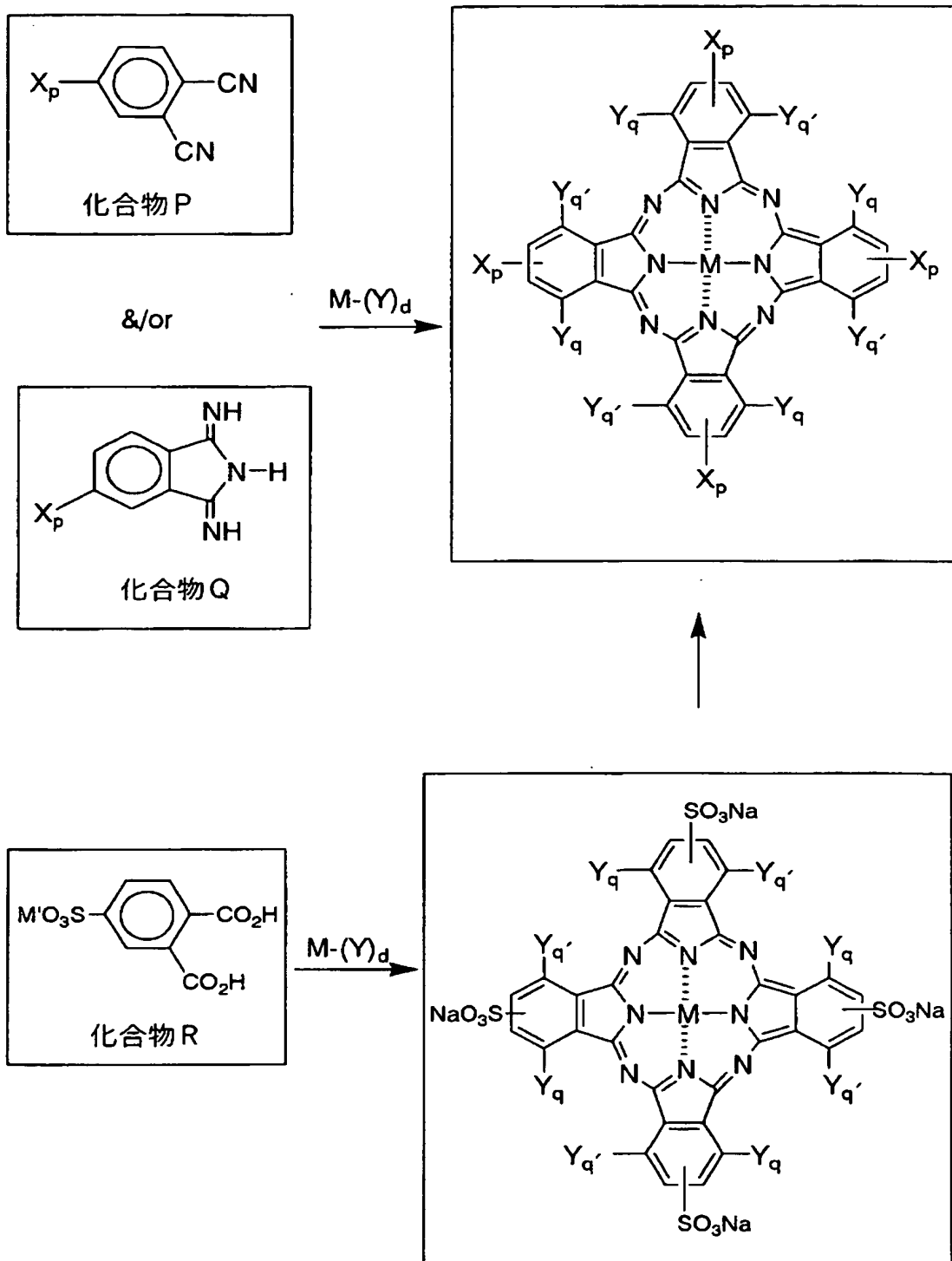
前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0195】

本発明の一般式 (C-I I) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) および／またはジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (III) で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される 4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物 R) と一般式 (III) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

【0196】

【化 1 2】



【0197】

上記各式中、X_pは上記一般式（C-I I）におけるX₁₁、X₁₂、X₁₃またはX₁₄に相当する。また、Y_q、Y_q'は、それぞれ上記一般式（C-I I）にお

ける Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} または Y_{18} に相当する。化合物 R において、 M' はカチオンを表す。

M' が表わすカチオンとしては、Li、Na、K などのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0198】

一般式 (III) : $M-(Y)_d$

一般式 (III) 中、M は前記一般式 (C-I I) の M_1 と同義であり、Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの 1 価または 2 価の配位子を示し、d は 1 ~ 4 の整数である。

【0199】

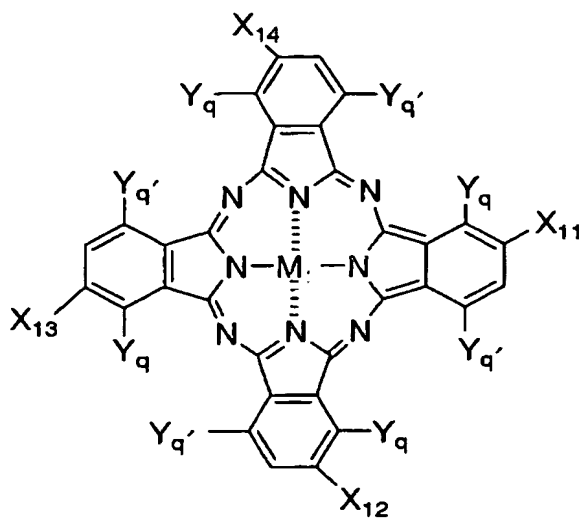
即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式 (C-I) のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

【0200】

かくして得られる前記一般式 (C-I I) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 X_p の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物、すなわち β -位置換型となっている。

【0201】

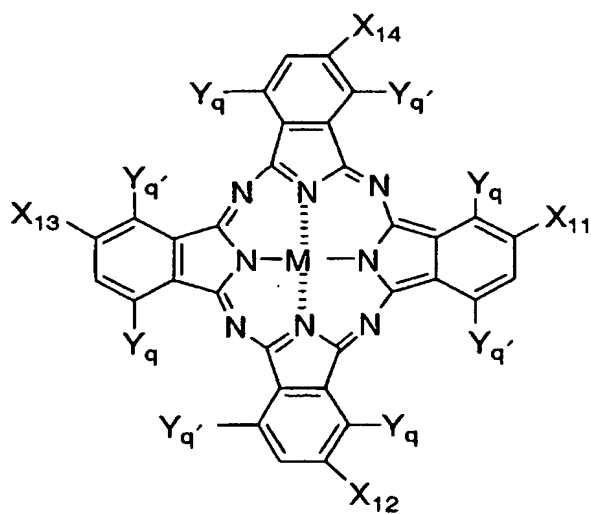
【化 1 3】



一般式 (a) - 1

【0202】

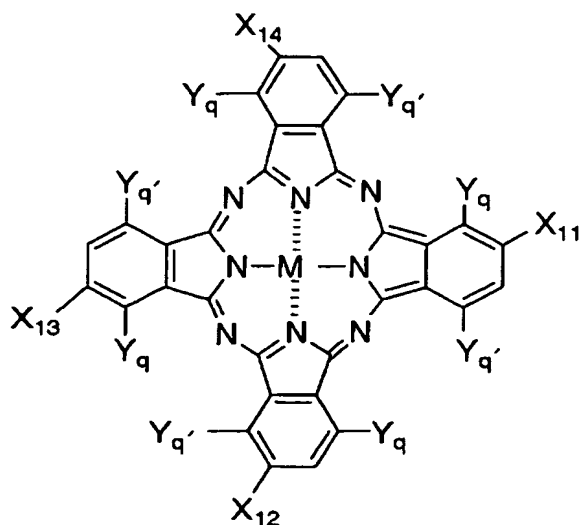
【化 1 4】



一般式 (a) - 2

【0203】

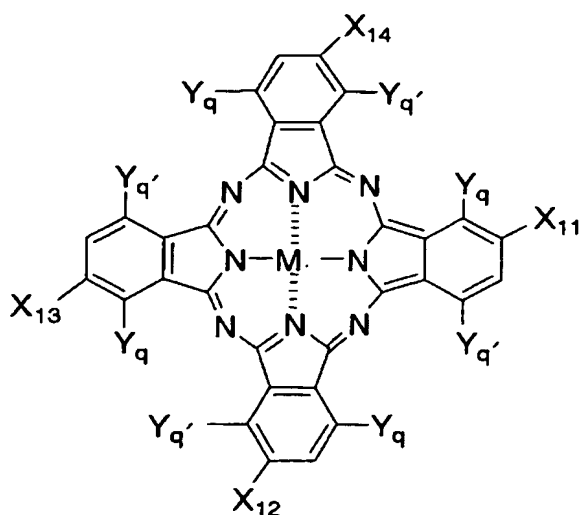
【化15】



一般式 (a) - 3

【0204】

【化16】



一般式 (a) - 4

【0205】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} が全く同じ置換基である β -位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類

の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式 (C-I I) の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

【0206】

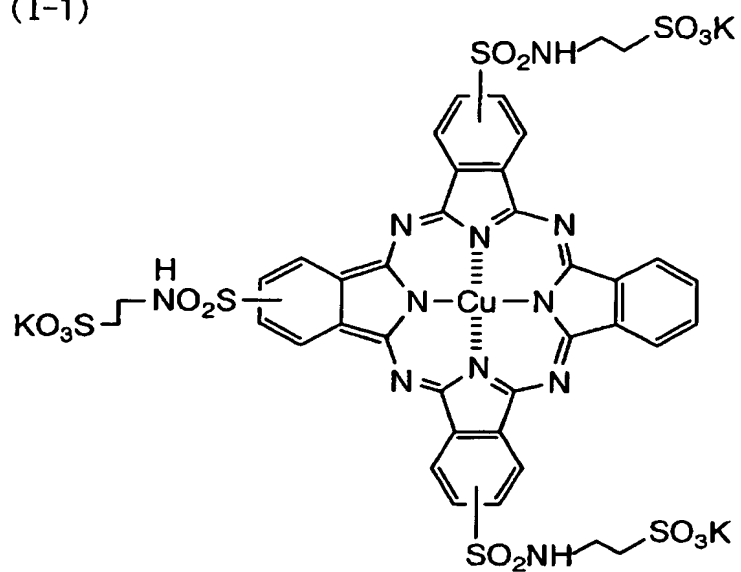
本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、 α , β -位混合置換型よりは β -位置置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

【0207】

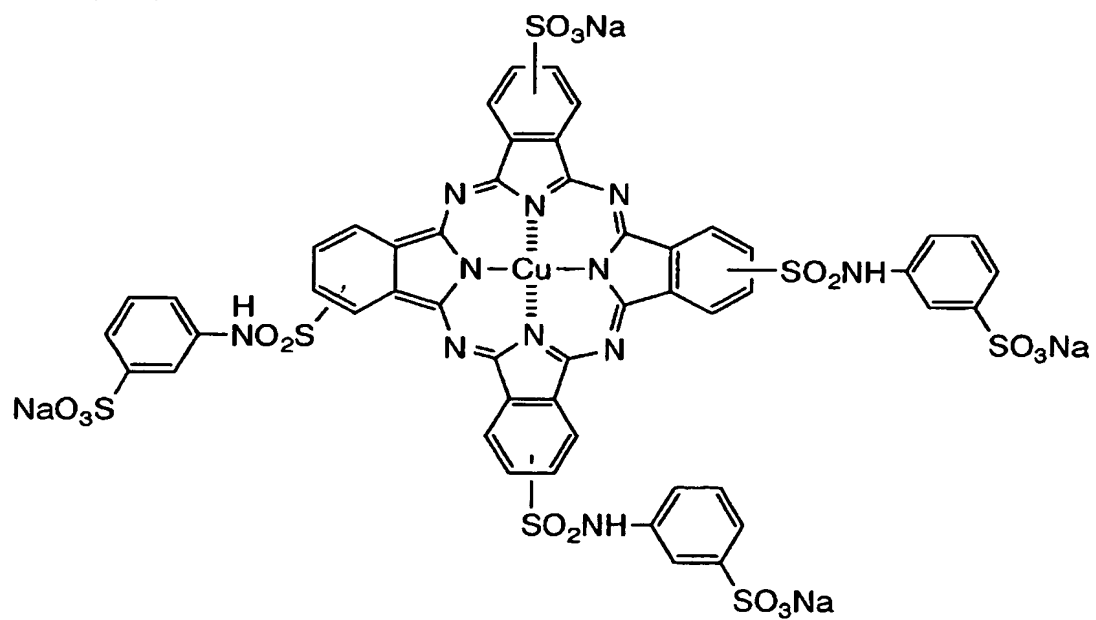
前記一般式 (C-I) および (C-I I) で表されるフタロシアニン染料の具体例 (例示化合物 I-1 ~ I-12 および 101 ~ 190) を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0208】

【化 17】

例示化合物
(I-1)

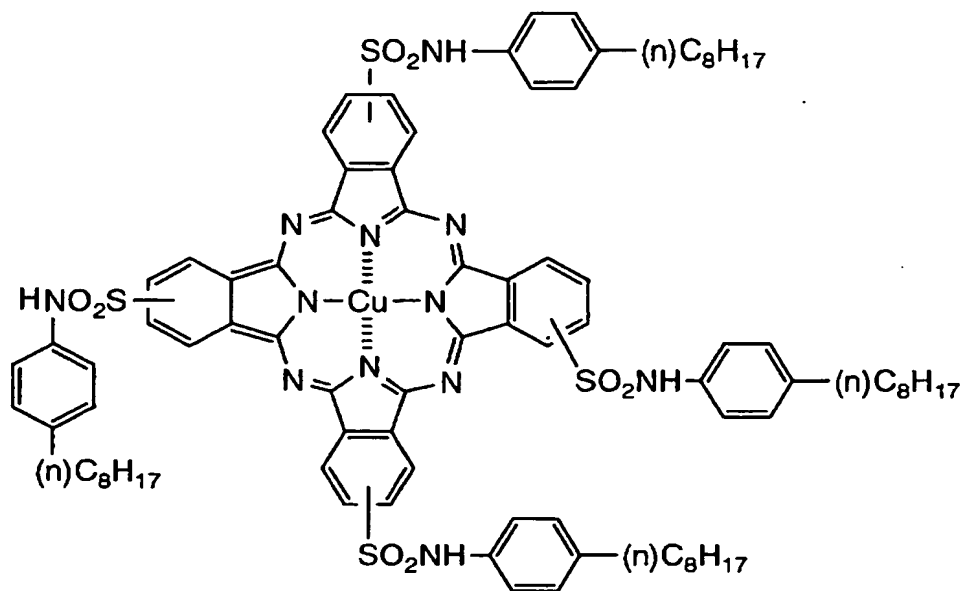
(I-2)



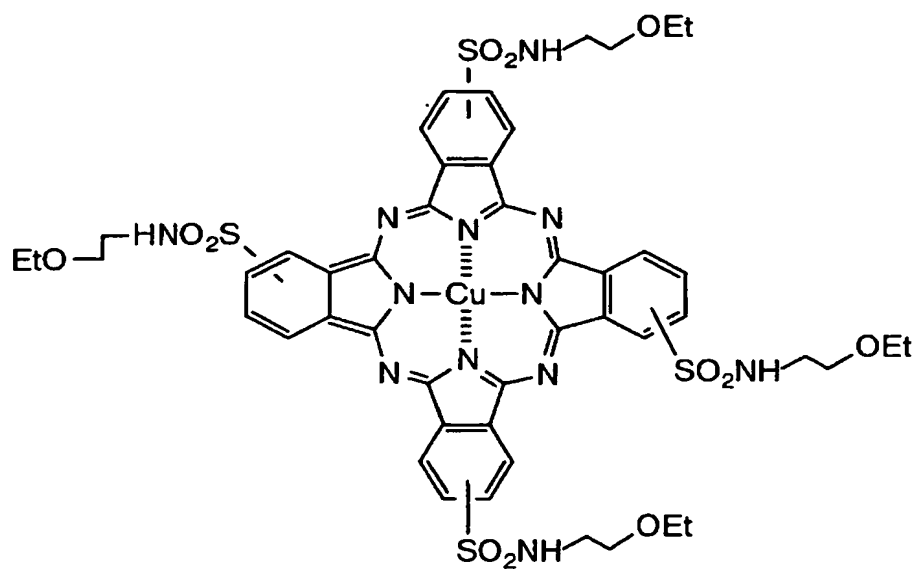
【0209】

【化 18】

(I-3)



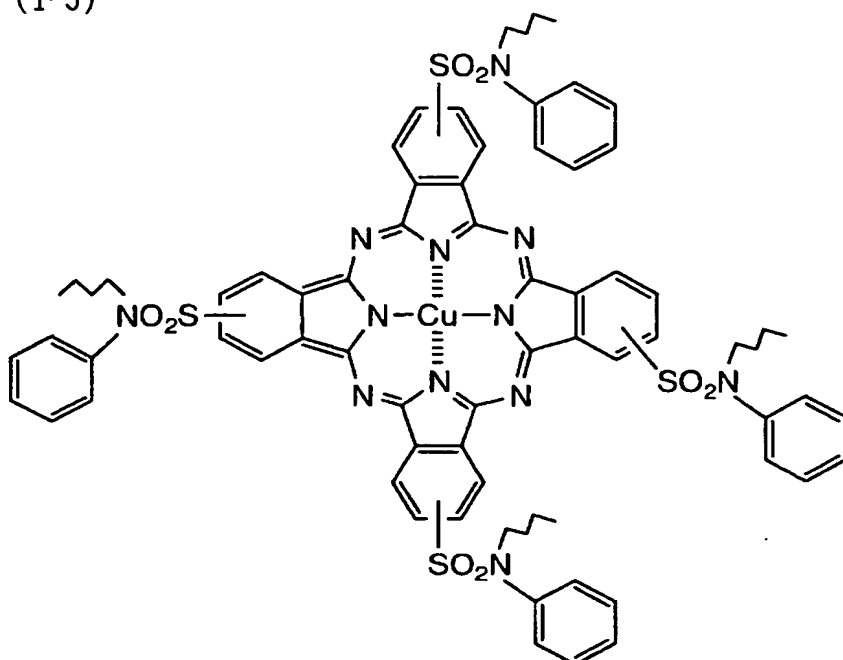
(I-4)



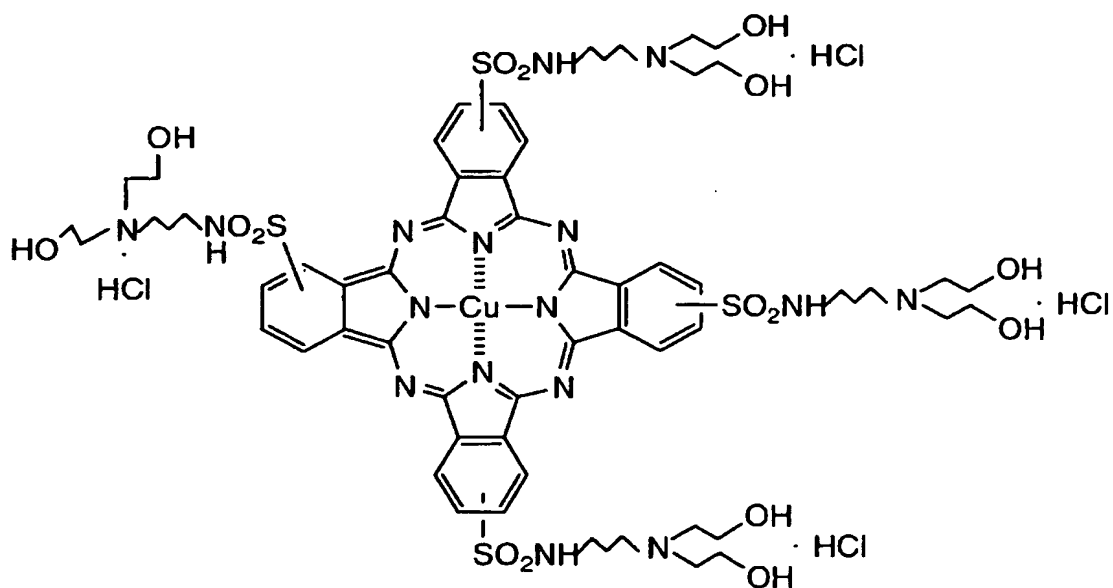
【0210】

【化 19】

(I-5)



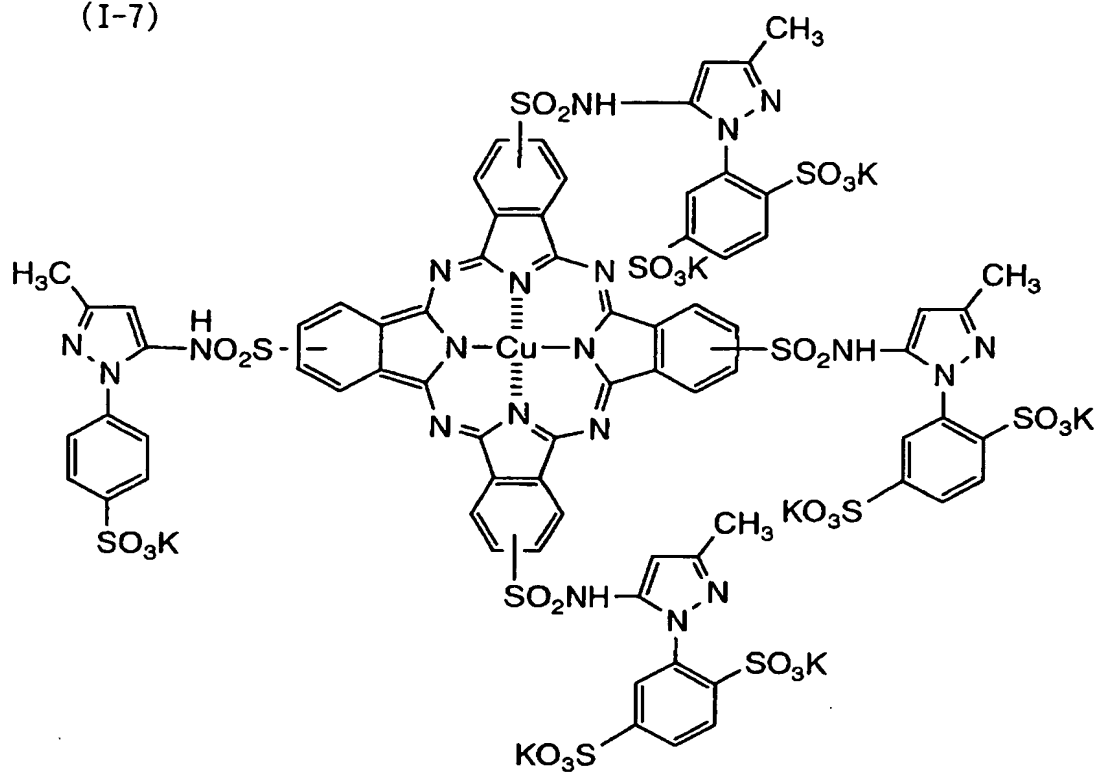
(I-6)



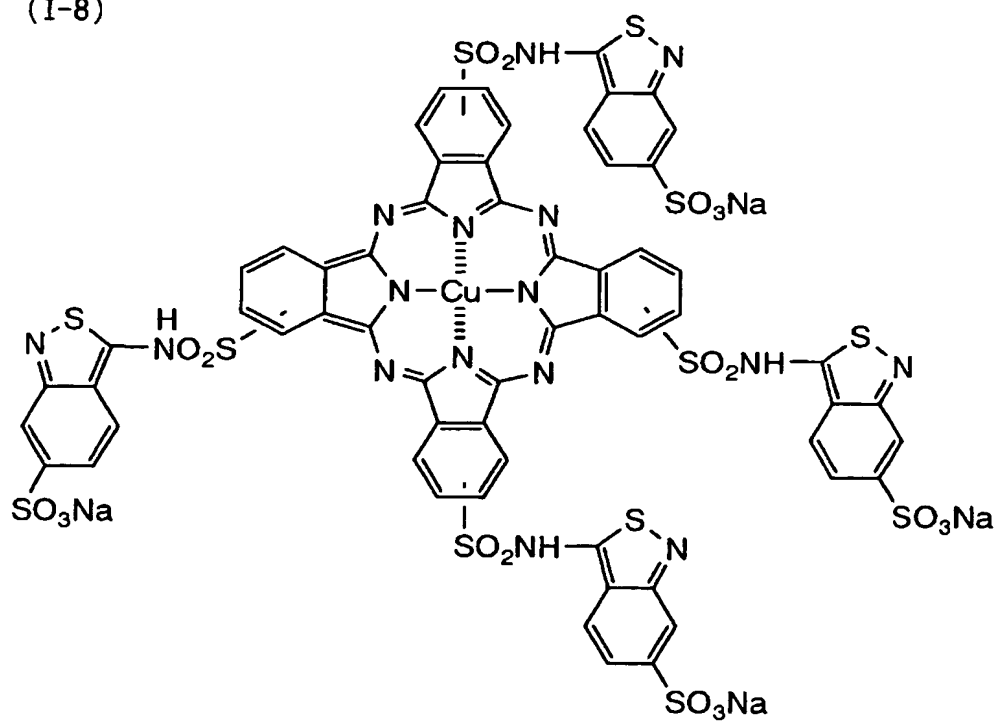
【0211】

【化 20】

(I-7)



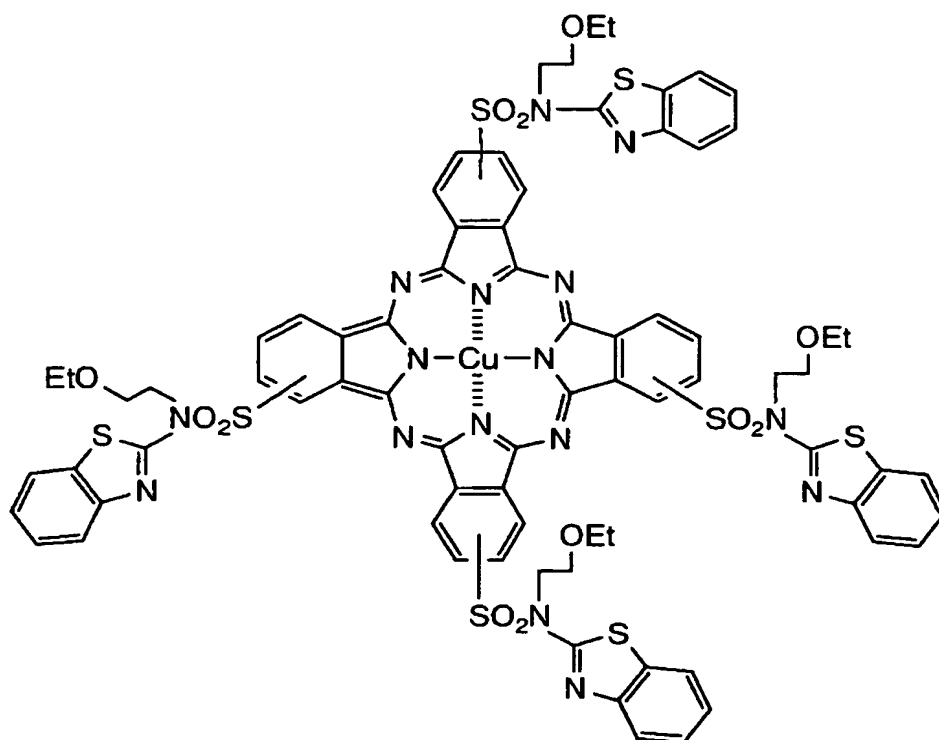
(I-8)



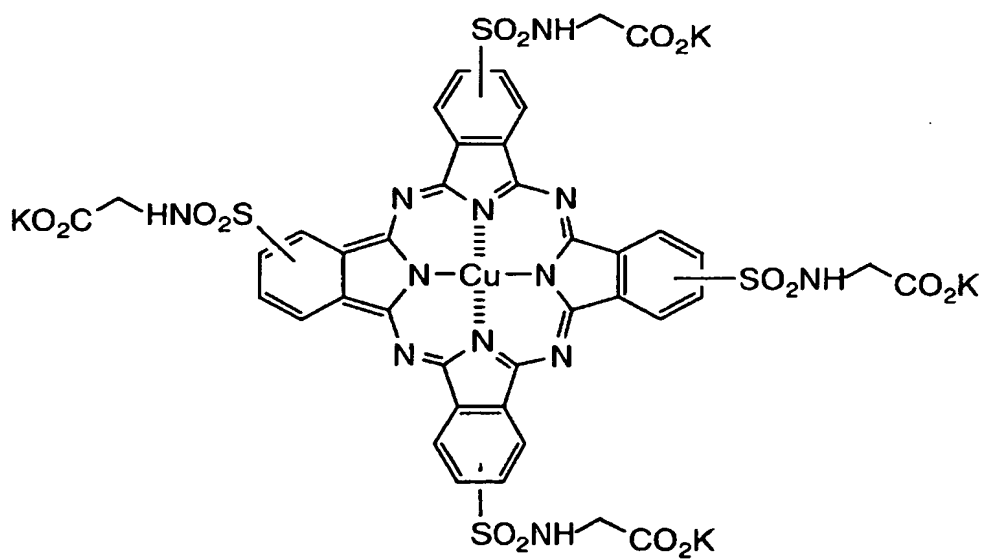
【0212】

【化 2 1】

(I-9)



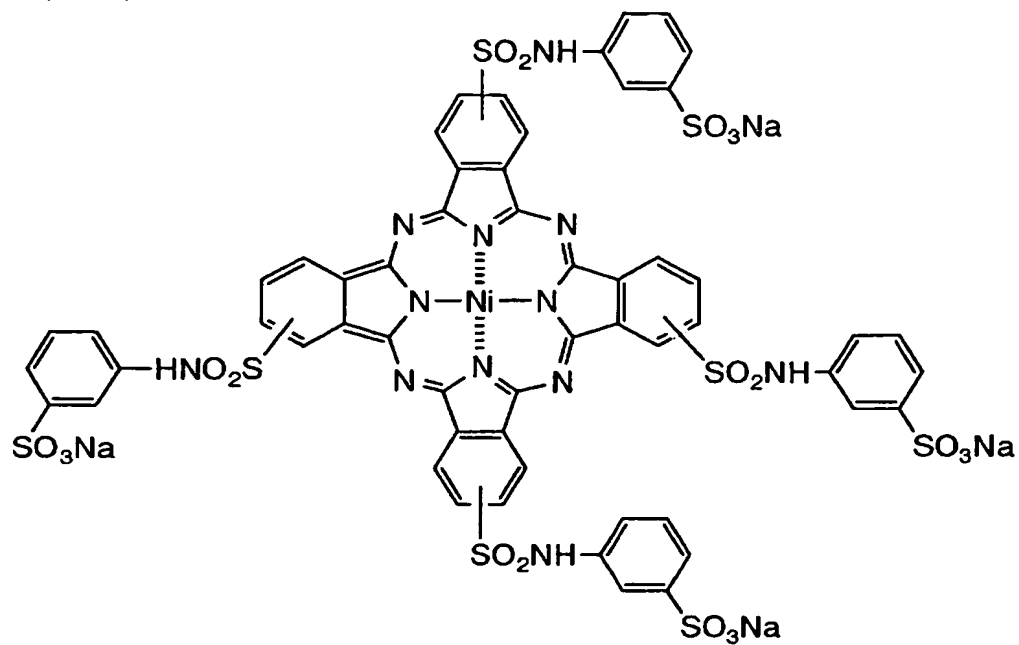
(I-10)



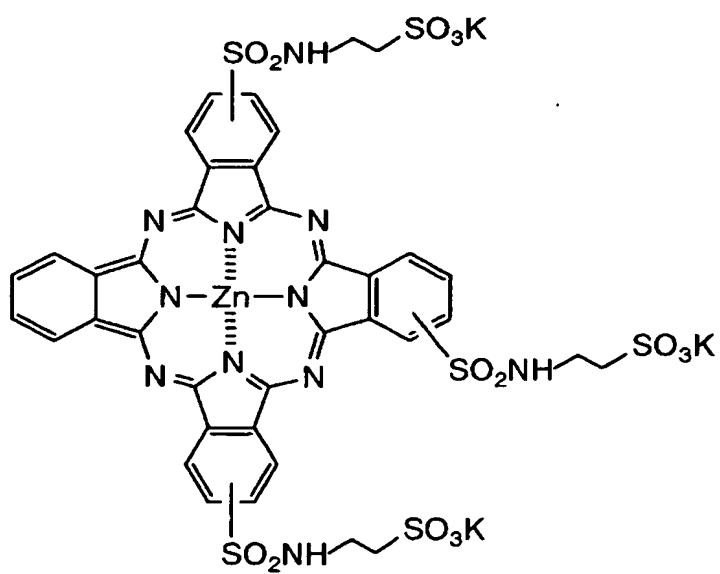
【0 2 1 3】

【化 2 2】

(I-11)

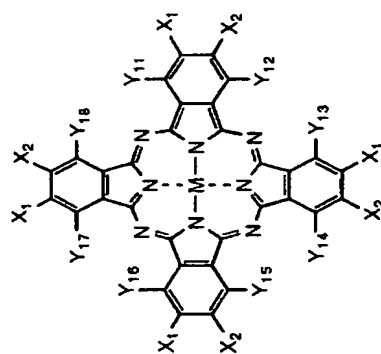


(I-12)



【0 2 1 4】

【表 20】

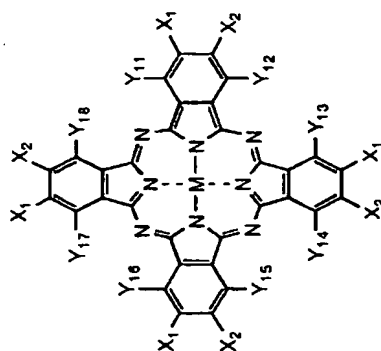


表中 (X_1 , X_2), (Y_{11} , Y_{12}), (Y_{13} , Y_{14}), (Y_{15} , Y_{16}), (Y_{17} , Y_{18}) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_{11} , Y_{12}	Y_{13} , Y_{14}	Y_{15} , Y_{16}	Y_{17} , Y_{18}
101	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
102	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
103	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
104	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
105	Ni	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{COONa})-\text{COONa}$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
106	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
107	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OH})-\text{COOLi}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
108	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
109	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
110	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0215】

【表 21】

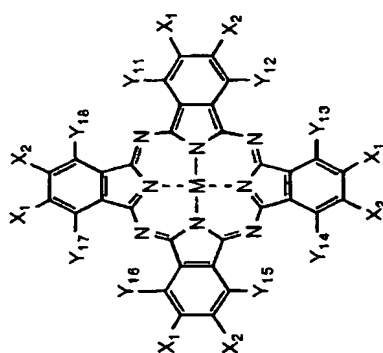


表中 (X_1, X_2)、(Y_{11}, Y_{12})、(Y_{13}, Y_{14})、(Y_{15}, Y_{16})、(Y_{17}, Y_{18})の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_{11}, Y_{12}	Y_{13}, Y_{14}	Y_{15}, Y_{16}	Y_{17}, Y_{18}
111	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$ OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
112	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ OH	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
113	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
114	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ OH	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
115	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ CH ₃	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
116	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
117	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0216】

【表 22】

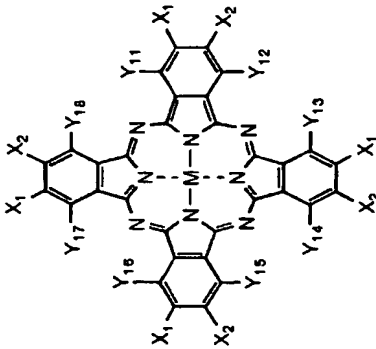


表中 (X_1 , X_2), (Y_{11} , Y_{12}), (Y_{13} , Y_{14}), (Y_{15} , Y_{16}), (Y_{17} , Y_{18}) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_{11} , Y_{12}	Y_{13} , Y_{14}	Y_{15} , Y_{16}	Y_{17} , Y_{18}
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{COOLi})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
123	Cu	$-\text{SO}_3\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(t)$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0217】

【表 23】

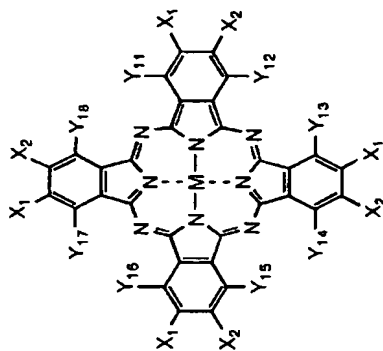


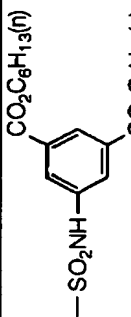
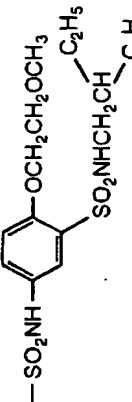
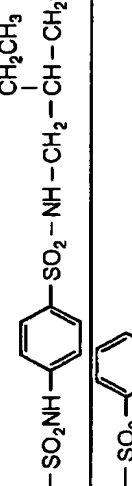
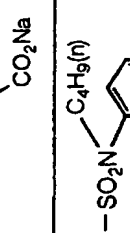

表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
130	Cu	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0218】

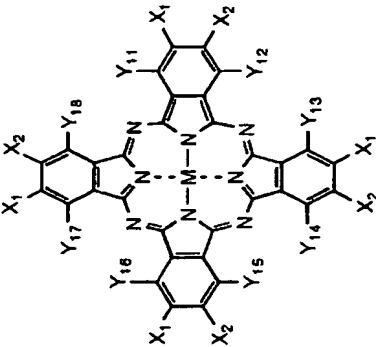
【表 2 4】



表中 (X ₁ , X ₂), (Y ₁₁ , Y ₁₂), (Y ₁₃ , Y ₁₄), (Y ₁₅ , Y ₁₆), (Y ₁₇ , Y ₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。									
化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈	Y ₁₉ , Y ₂₀	Y ₂₁ , Y ₂₂
132	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
133	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
134	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
135	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
136	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0219】

【表 25】

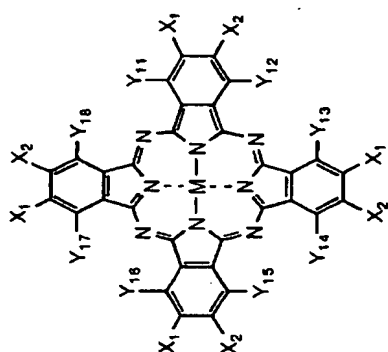


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈), (Y₁₉, Y₂₀)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
137	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
138	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
139	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
140	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0220】

【表 26】



表中 (X₁, X₂), (Y₁, Y₂), (Y₃, Y₄), (Y₅, Y₆), (Y₇, Y₈), (Y₉, Y₁₀) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁ , Y ₂	Y ₃ , Y ₄	Y ₅ , Y ₆	Y ₇ , Y ₈	Y ₉ , Y ₁₀
141	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—CH(CH}_2\text{COONa)—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
142	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—C}_6\text{H}_4\text{—NHC(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
143	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CO—NH—CH(CH}_2\text{COOK)—CH}_2\text{CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
144	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH—CO—C}_6\text{H}_4\text{—CO—NH—CH(CH}_2\text{COOLi)—CH}_2\text{CH}_2\text{—COOLi}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
145	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0221】

【表27】

M-Pc(Xp ₁) ₃ (Xp ₂) _n 表中(Xp ₁)、(Xp ₂)の各置換基のβ位置換基の順序は順不同である。					
化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
146	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	1
147	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	1
148	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
149	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
150	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1
151	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
152	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
153	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
154	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	1
155	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK} \end{array}$	2
156	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	1
157	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK} \end{array}$	2

【0222】

【表 28】

M-Pc(X_{P1})_a(X_{P2})_b 表中(X_{P1})、(X_{P2})の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	X_{P1}	X_{P2}	n
158	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
159	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
160	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}}{\underset{ }{\text{NH}}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	1
161	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
162	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
164	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
166	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
167	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	1.5
168	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
169	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
170	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

【0223】

【表 30】

M-Pc(Xp₁)_n(Xp₂)_m 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

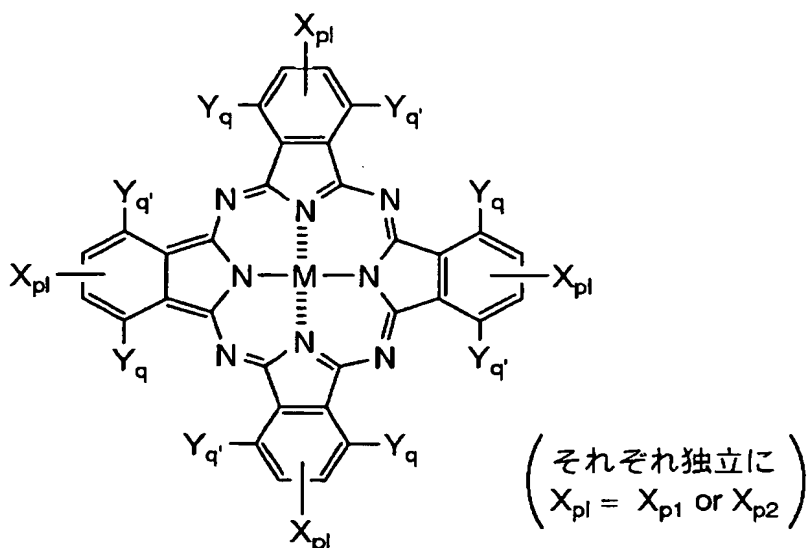
化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_1-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【0225】

なお、表 27～表 30 の $M-Pc(X_{p1})_m(X_{p2})_n$ で示されるフタロシアニン化合物の構造は下記の通りである

【0226】

【化 23】



【0227】

前記一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開 2001-226275 号、同 2001-96610 号、同 2001-47013 号、同 2001-193638 号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ルートについてはこれらに限定されるものでない。

【0228】

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、前記フタロシアニン染料を好ましくは 0.2～20 質量%含有し、より好ましくは 0.5～15 質量%含有する。

本発明に用いられる前記フタロシアニン染料は、実質的に水溶性のものである。実質的に水溶性とは、20℃の水に 2 質量%以上溶解することを指す。

また、本発明のインクジェット用インク組成物には、前記フタロシアニン染料(シアン色素)とともに他のシアン色素を併用しうる。

併用しうるシアニン色素としては、例えばインドアニリン色素、インドフェノール色素のようなアゾメチン色素；シアニン色素、オキソノール色素、メロシアニン色素のようなポリメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素；本発明の一般式（C-I）以外のフタロシアニン色素；アントラキノン色素；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素、インジゴ・チオインジゴ色素を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0229】

前記一般式（C-I）で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式（C-II）で表されるフタロシアニン染料は、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0230】

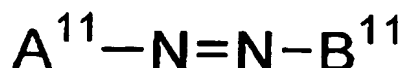
〈イエローインク〉

また、本発明では、イエローインクとして、一般式（Y-I）で表される着色剤を含有することが好ましい。

【0231】

【化24】

一般式（Y-I）



【0232】

一般式 (Y-I) 中、A¹¹およびB¹¹は各々独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式 (Y-I) で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0233】

前記一般式 (Y-I) で表される色素は、光堅牢性が良好であるとともに、色相が良好であるという特長を有する。前記一般式 (Y-I) で表される色素の中でも、特にイエロー色素は、吸収スペクトルのピークがシャープな形状を示す。前記一般式 (Y-I) で表される色素の中でも、イエロー色素が好ましく、さらに、水溶液の吸収スペクトルの λ_{\max} が390 nmから470 nmにあり、 λ_{\max} (nm) の吸光度 $I(\lambda_{\max})$ と、 $\lambda_{\max}+70$ (nm) の吸光度 $I(\lambda_{\max}+70)$ との比 $\{I(\lambda_{\max}+70)/I(\lambda_{\max})\}$ が、0.2以下であるイエロー色素が好ましく、0.1以下がより好ましい。

【0234】

前記一般式 (Y-I) 中、A¹¹およびB¹¹は各々独立して、置換されてもよい複素環基を表す。前記複素環基の置換基としてはイオン性親水性基が含まれる。前記複素環基としては、5員環または6員環から構成された複素環基が好ましく、単環構造であっても、2以上の環が縮合した多環構造であってもよい。また、前記複素環基としては、N、O、S原子のいずれかを少なくとも含む複素環基が好ましい。

【0235】

前記一般式 (Y-I) において、A¹¹で表される複素環としては、5-ピラズロン、ピラゾール、オキサズロン、イソオキサズロン、バルビツール酸、ピリドン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラズロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも5-ピラズロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、ピラズロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラズロトリアゾールが特に好ましい。

【0236】

B¹¹で表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールが特に好ましい。

【0237】

A¹¹およびB¹¹に置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙

げられる。

【0238】

前記一般式 (Y-I) で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含む。前記色素は、分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。前記イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基が含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。また、前記色素は分子中に、2種以上のイオン性親水性基を含んでいてもよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等) および有機カチオン (例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン等) が含まれる。

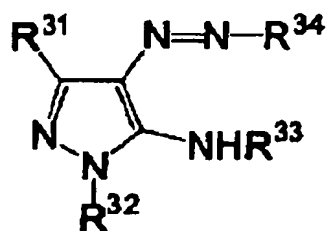
【0239】

前記一般式 (Y-I) で表される色素の中でも、下記一般式 (Y-II)、下記一般式 (Y-III) および下記一般式 (Y-IV) で表される色素は、色相および光堅牢性がより良好であるので好ましい。

【0240】

【化25】

一般式 (Y-II)



【0241】

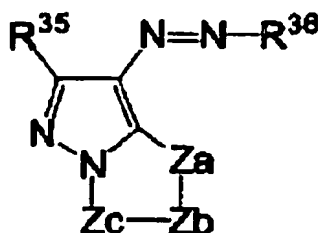
一般式 (Y-II) 中、R³¹、R³²、およびR³³は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリー

ル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 R^{34} は複素環基を表す。但し、一般式 (Y-II) で表される色素は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0242】

【化26】

一般式 (Y-III)



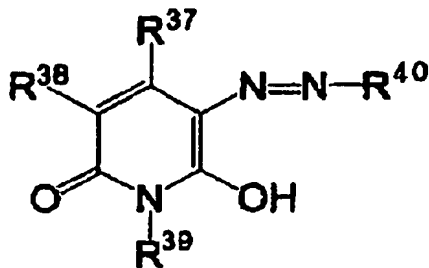
【0243】

一般式 (Y-III) 中、 R^{35} は水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表し、 Za は $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R^{41})=$ を表し、 Zb および Zc は各々独立して、 $-N=$ または $-C(R^{41})=$ を表し、 R^{41} は水素原子または非金属置換基を表し、 R^{36} は複素環基を表す。但し、一般式 (Y-III) で表される色素は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0244】

【化27】

一般式 (Y-IV)



【0245】

一般式 (Y-IV) 中、R³⁷およびR³⁹は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表し、R³⁸は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R⁴⁰は複素環基を表す。但し、一般式 (Y-IV) で表される色素は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

【0246】

前記一般式 (Y-II)、(Y-III) および (Y-IV) 中、R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

【0247】

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹が表すアラルキル基には、置換基

を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

【0248】

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7乃至12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0249】

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオが含まれる。

【0250】

R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、およびR³⁹が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機

カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0251】

前記一般式（Y-IV）中、R³⁸は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。

【0252】

R³⁸が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

R³⁸が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1乃至12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0253】

R³⁸が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

R³⁸が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7乃至12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例

には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0254】

R³⁸が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。R³⁸が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0255】

R³⁸が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。

R³⁸が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0256】

R³⁸が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。

前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R³⁸が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

【0257】

R³⁸が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオ基が含まれる。

R³⁸が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

【0258】

R³⁸が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

R³⁸が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0259】

R³⁸が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

R³⁸が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至12のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0260】

R³⁸が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1乃至6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。

R³⁸が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

【0261】

R³⁸が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

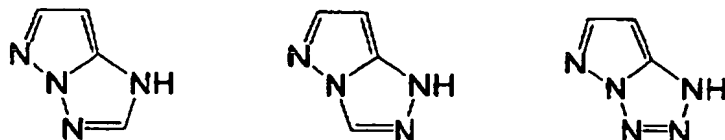
【0262】

前記一般式（Y-III）中、Z_aは-N=、-NH-、または-C（R⁴¹）=を表し、Z_bおよびZ_cは各々独立して、-N=または-C（R⁴¹）=を表し、R⁴¹は水素原子または非金属置換基を表す。R⁴¹が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R³¹が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式（YII

I) に含まれる 2 つの 5 員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0263】

【化28】



【0264】

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) で表される色素は分子中に少なくとも 1 つのイオン性親水性基を含む。前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) 中の、R³¹、R³²、R³³、R³⁵、R³⁷、R³⁸および R³⁹がイオン性親水性基である色素の他、前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) 中の、R³⁸~R⁴¹がさらにイオン性親水性基を置換基として有する色素が含まれる。この様に、前記色素は分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。前記イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および 4 級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。また、前記色素は分子中に、2 種以上のイオン性親水性基を含んでいてもよく、2 種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。前記カルボキシル基および前記スルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等) および有機カチオン (例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン等) が含まれる。対イオンの中でも、アルカリ金属塩が好ましい。

【0265】

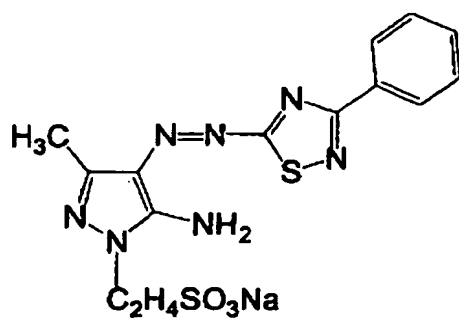
以下に、一般式 (Y-I) で表される色素の具体例 (一般式 (Y-II) で表される色素の具体例 (Y1-1~Y1-17)、一般式 (Y-III) で表される色素の具体例 (Y2-1~Y2-20)、および一般式 (Y-IV) で表される色素の具体例 (Y3-1~Y3-12)、更に Y-101~Y-155 を示すが、本発明に用いられる色素は、下記の具体例に限定されるものではない。これらの化

合物は、特開平 2 - 2 4 1 9 1 号、特開 2 0 0 1 - 2 7 9 1 4 5 号を参考に合成できる。

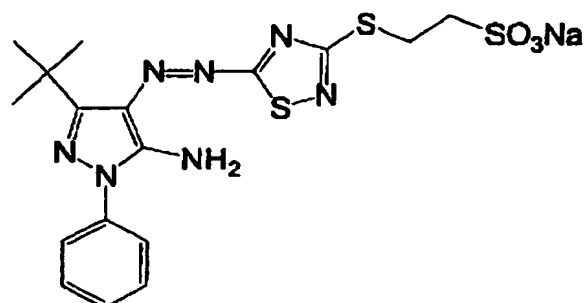
【 0 2 6 6 】

【化 29】

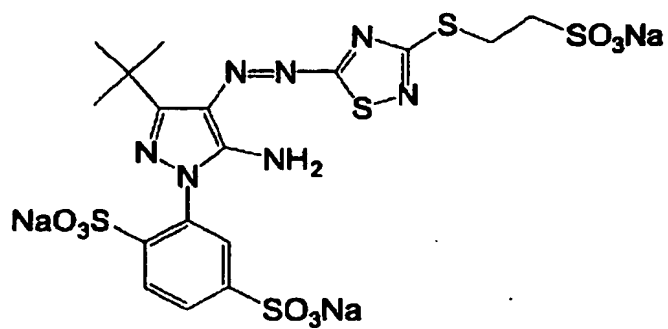
Y1-1



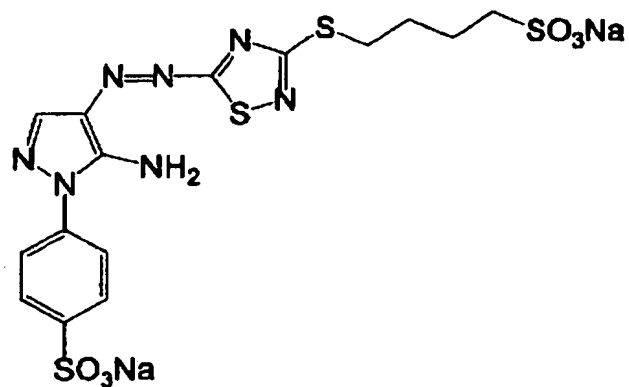
Y1-2



Y1-3



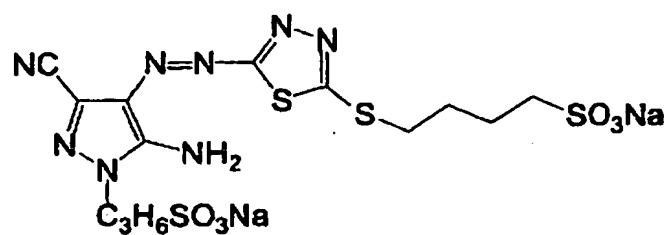
Y1-4



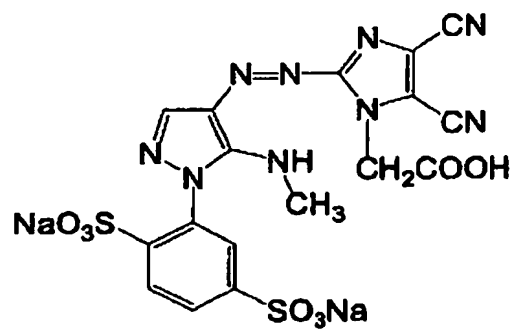
【0267】

【化 30】

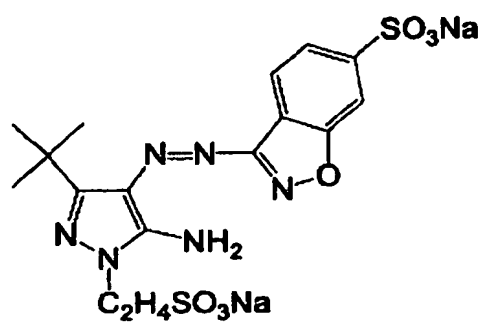
Y1-5



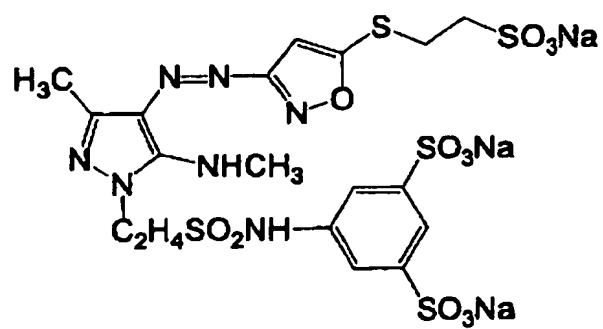
Y1-6



Y1-7



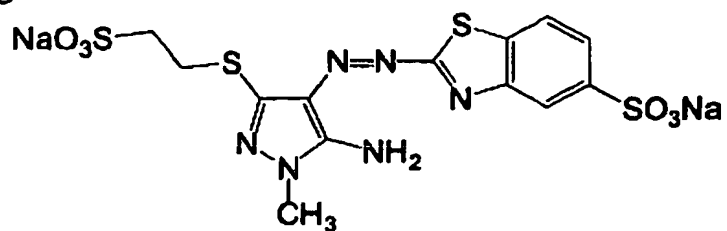
Y1-8



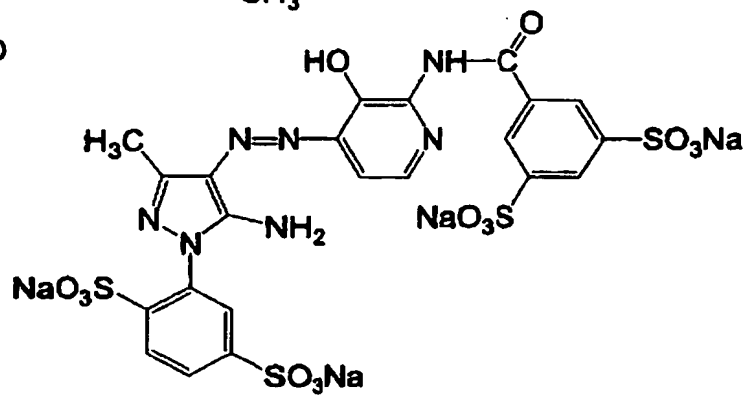
【0268】

【化 3 1】

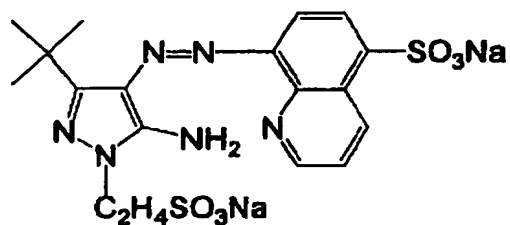
Y1-9



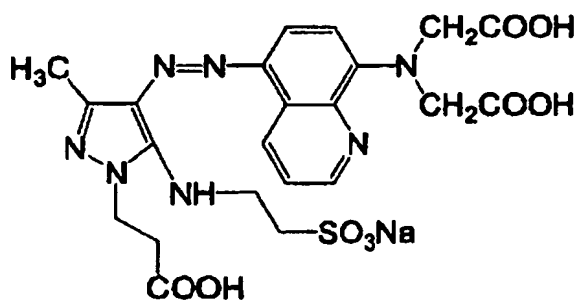
Y1-10



Y1-11



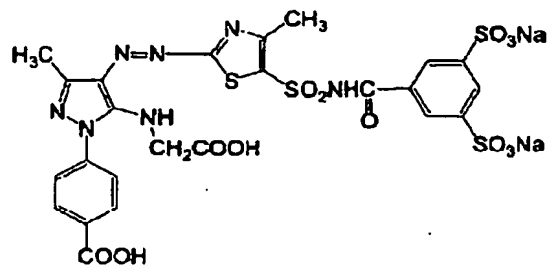
Y1-12



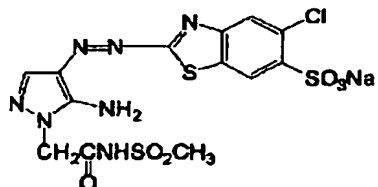
【0269】

【化 3 2】

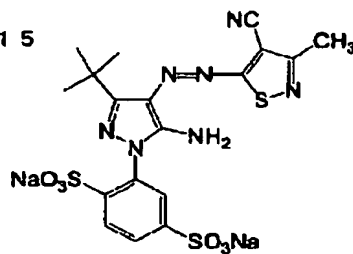
Y1-13



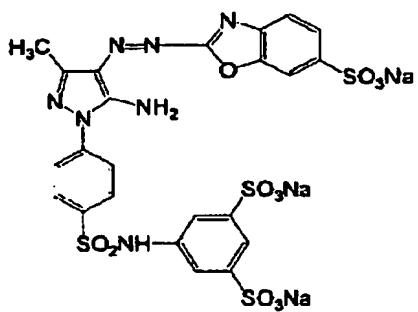
Y1-14



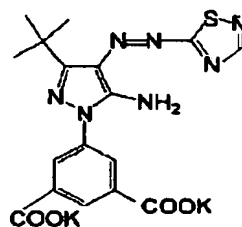
Y1-15



Y1-16



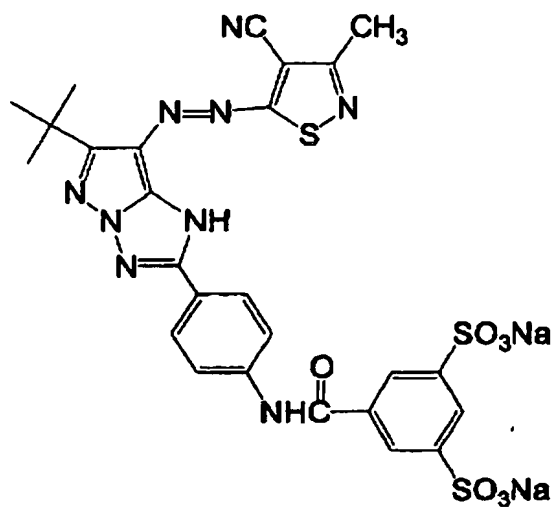
Y1-17



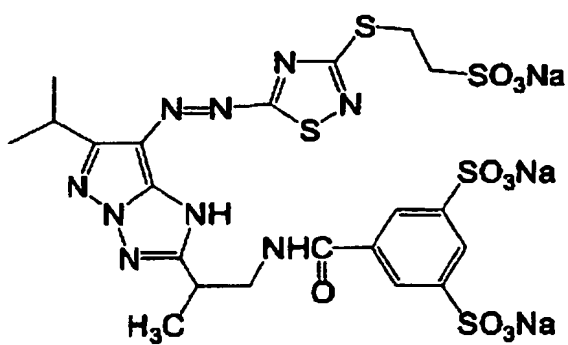
【0270】

【化 3 3】

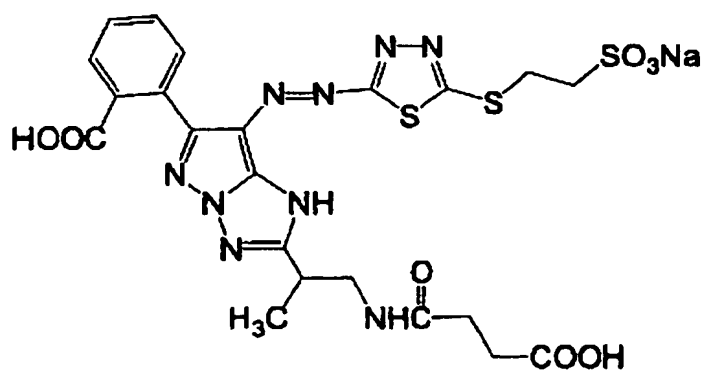
Y2-1



Y2-2



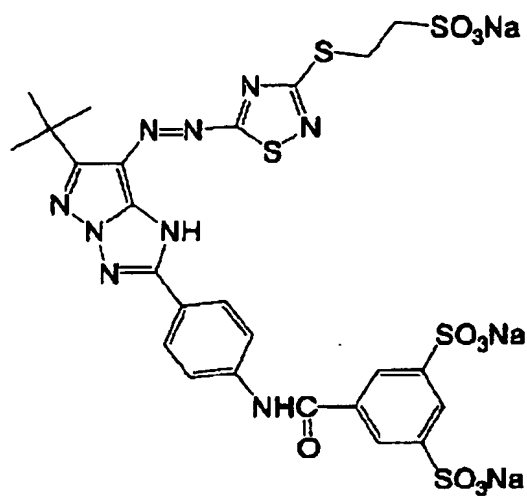
Y2-3



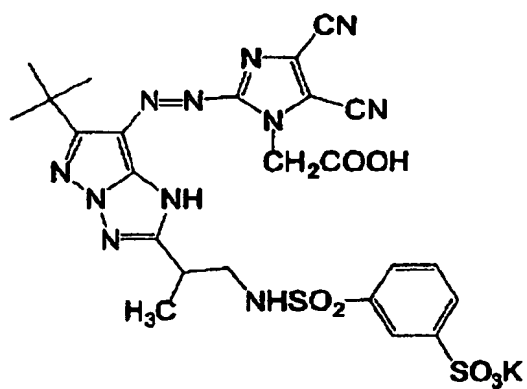
【0 2 7 1】

【化 34】

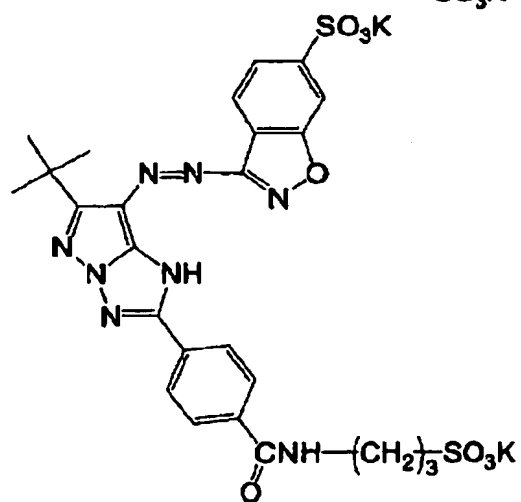
Y2-4



Y2-5



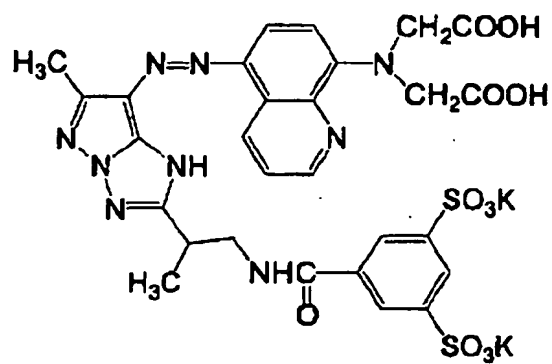
Y2-6



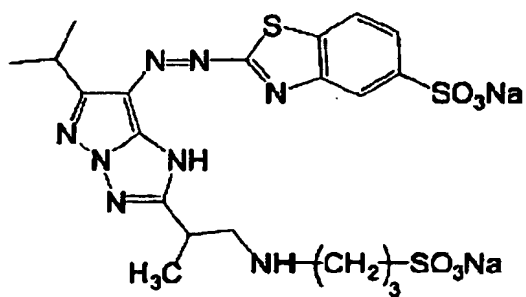
【0272】

【化 35】

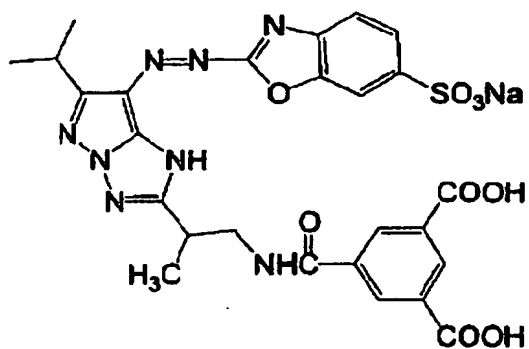
Y2-7



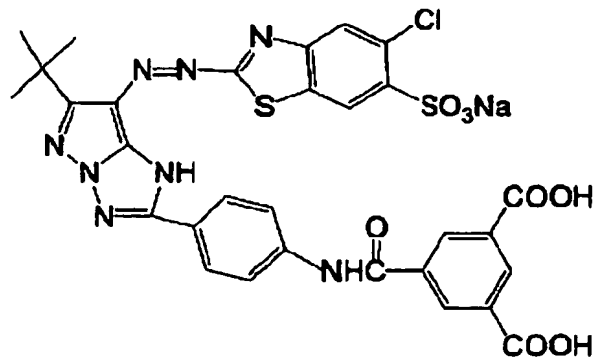
Y2-8



Y2-9



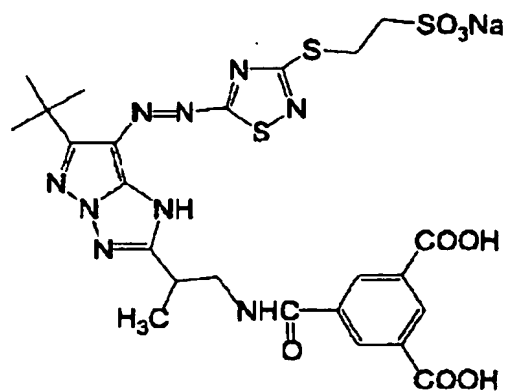
Y2-10



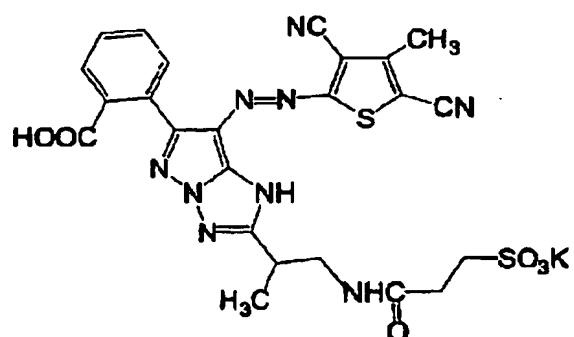
【0273】

【化 36】

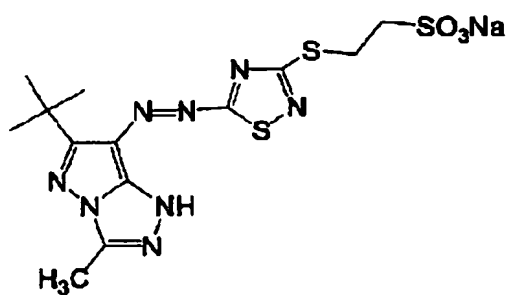
Y2-11



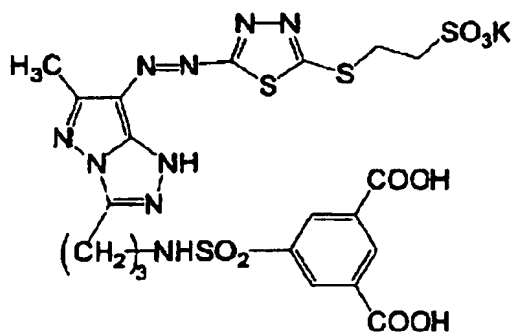
Y2-12



Y2-13



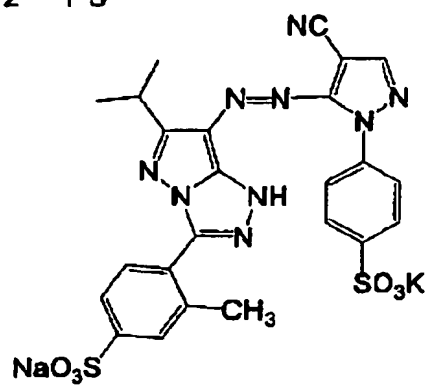
Y2-14



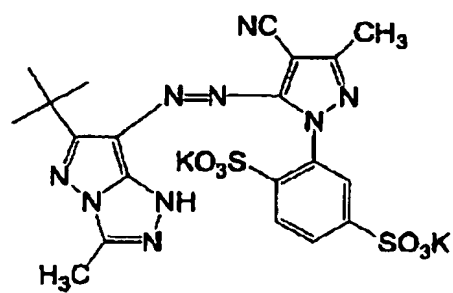
【0274】

【化 37】

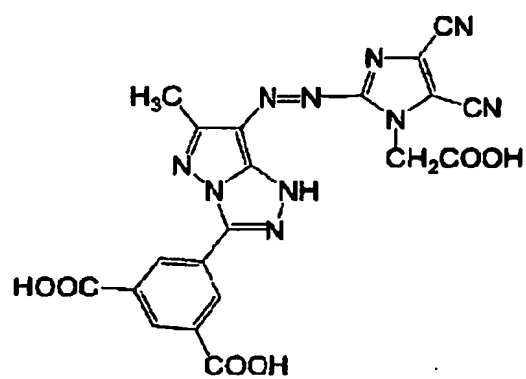
Y2-15



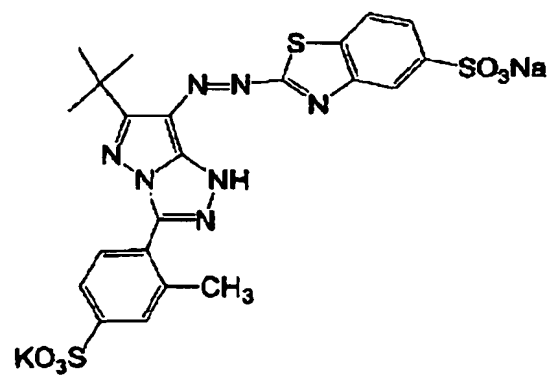
Y2-16



Y2-17



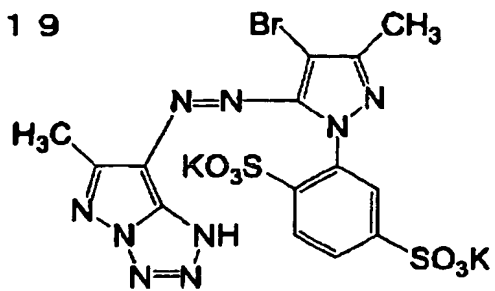
Y2-18



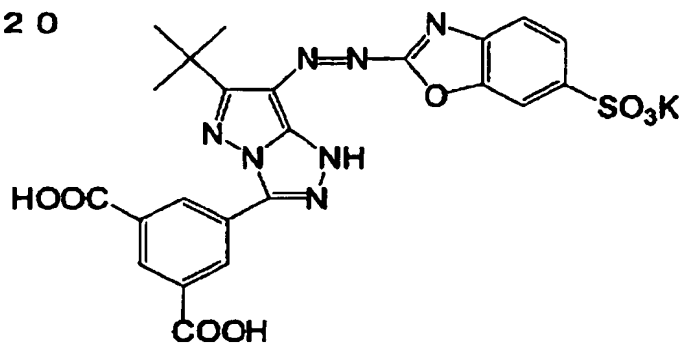
【0275】

【化 38】

Y2-19



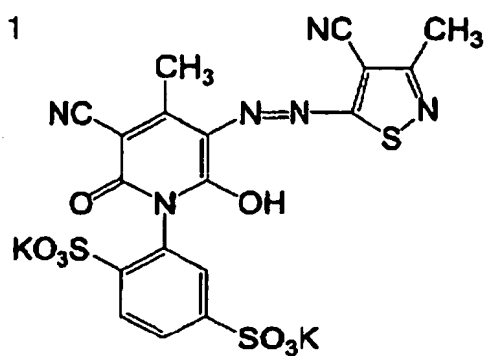
Y2-20



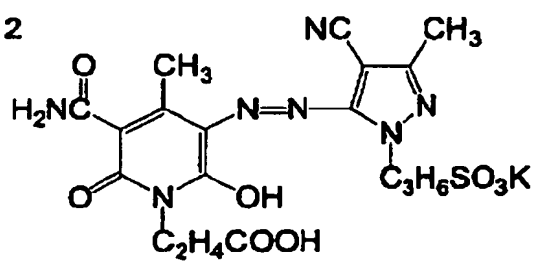
【0276】

【化 39】

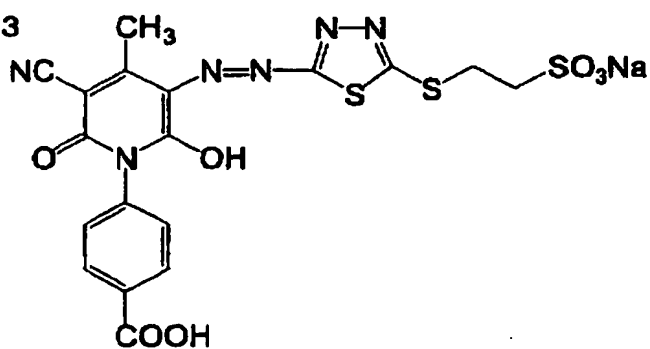
Y3-1



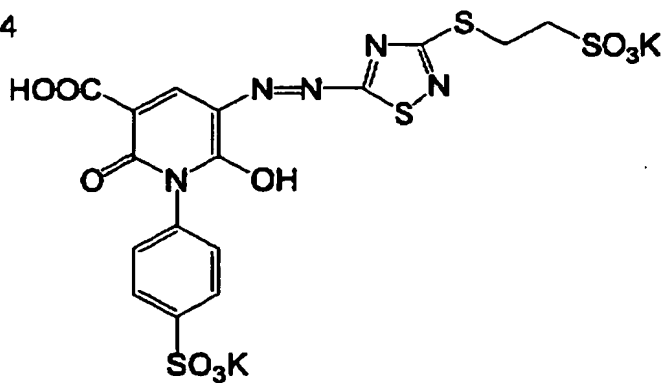
Y3-2



Y3-3



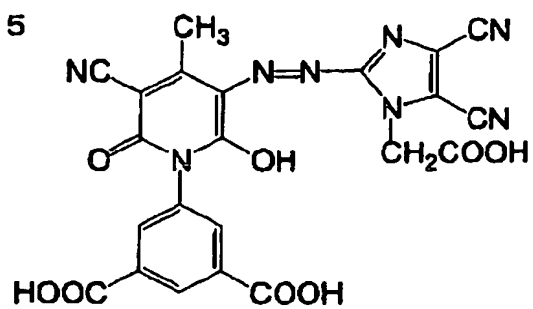
Y3-4



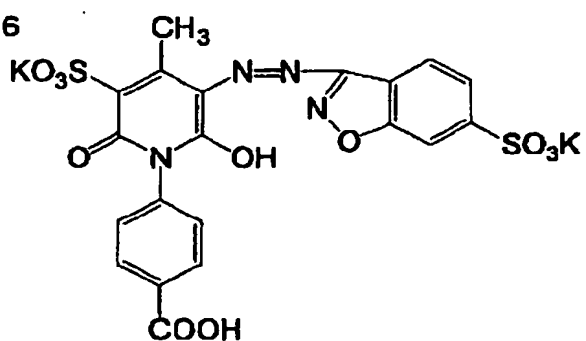
【0277】

【化 40】

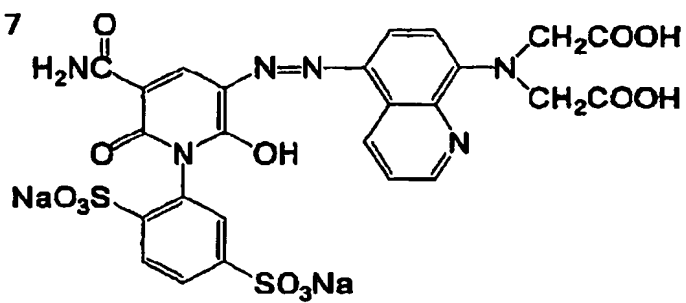
Y3-5



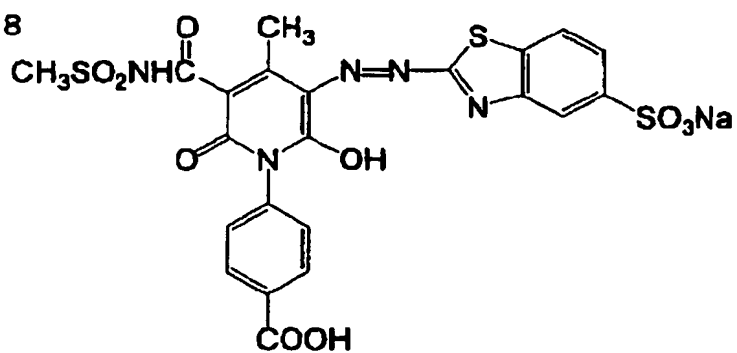
Y3-6



Y3-7

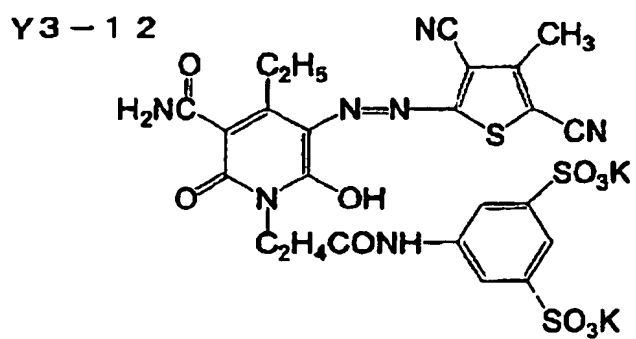
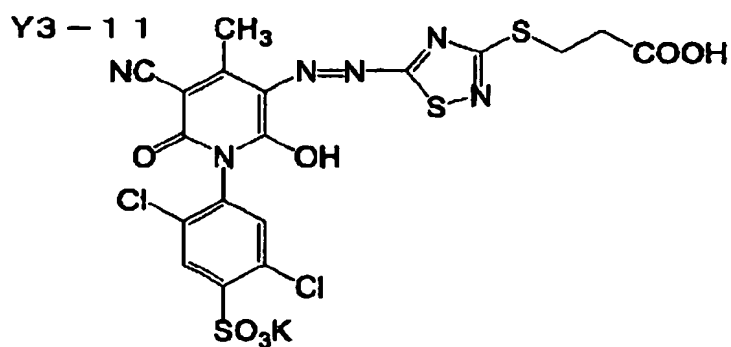
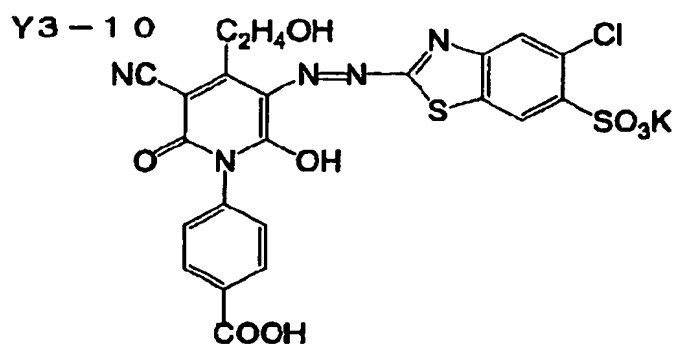
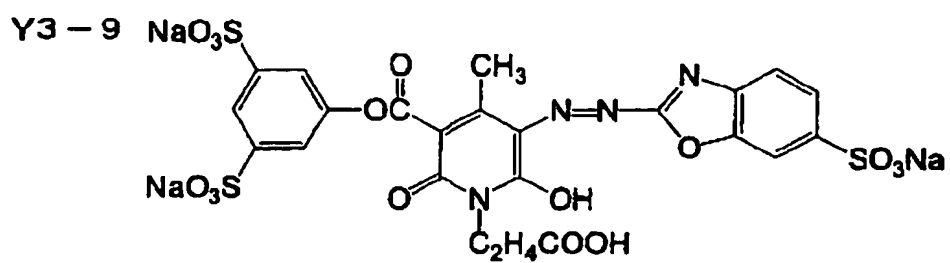


Y3-8



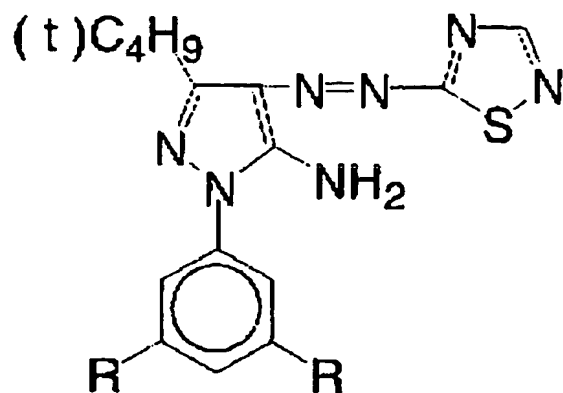
【0278】

【化 4 1】



【0279】

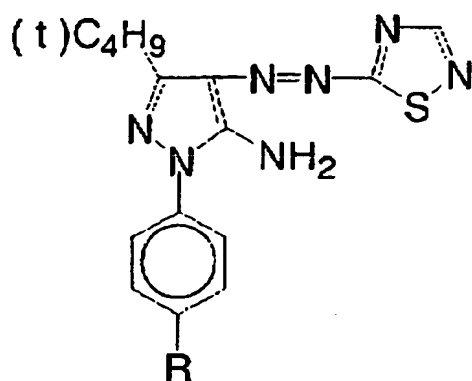
【化 4 2】



色素	R
Y-101	CON(C ₂ H ₅) ₂
Y-102	CON(C ₄ H ₉) ₂
Y-103	CON(C ₆ H ₁₃) ₂
Y-104	COOC ₄ H ₉
Y-105	COOC ₆ H ₁₃
Y-106	COC ₄ H ₉
Y-107	CONHC ₄ H ₉
Y-108	CONHC ₆ H ₁₃

【0280】

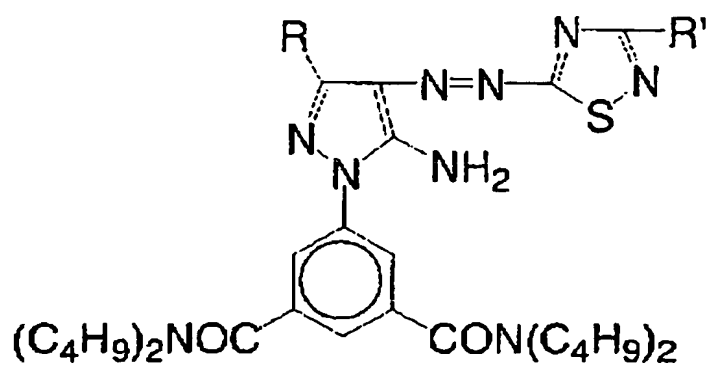
【化 4 3】



色素	R
Y-109	COOC ₄ H ₉
Y-110	CONHC ₄ H ₉
Y-111	CON(C ₄ H ₉) ₂
Y-112	SO ₂ NHC ₆ H ₁₃
Y-113	SO ₂ N(C ₄ H ₉) ₂
Y-114	NHCOC ₆ H ₁₃
Y-115	NHSO ₂ C ₈ H ₁₇
Y-116	C ₄ H ₉
Y-117	OC ₆ H ₁₃
Y-118	COOC ₁₂ H ₂₅
Y-119	
Y-120	

【0281】

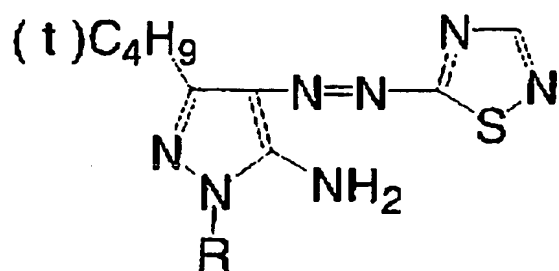
【化 4】



色素	R	R'
Y-121	CH ₃	H
Y-122	Ph	H
Y-123	OC ₂ H ₅	H
Y-124	C ₄ H ₉ (t)	SCH ₃
Y-125	C ₄ H ₉ (t)	Ph
Y-126	C ₄ H ₉ (t)	CH ₃
Y-127	C ₄ H ₉ (t)	SC ₈ H ₁₇

【0282】

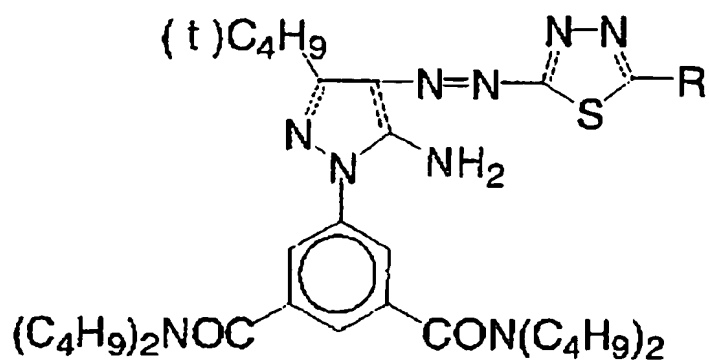
【化 45】



色素	R
Y-128	CH_2Ph
Y-129	C_4H_9
Y-130	C_8H_{17}
Y-131	$CONH_2$

【0283】

【化 46】

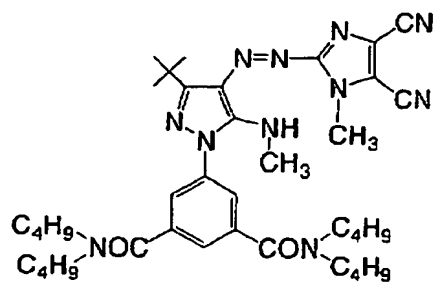


色素	R
Y-132	H
Y-133	CH_3
Y-134	Ph
Y-135	SCH_3

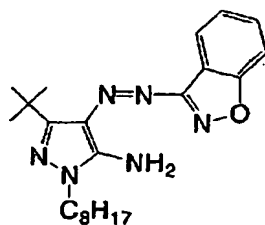
【0284】

【化 47】

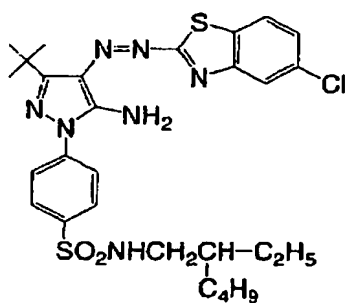
Y-136



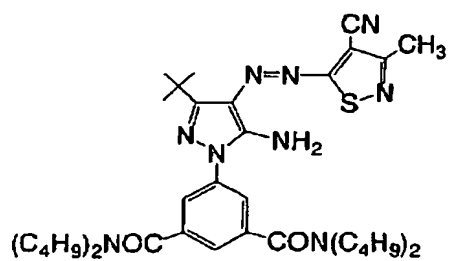
Y-137



Y-138

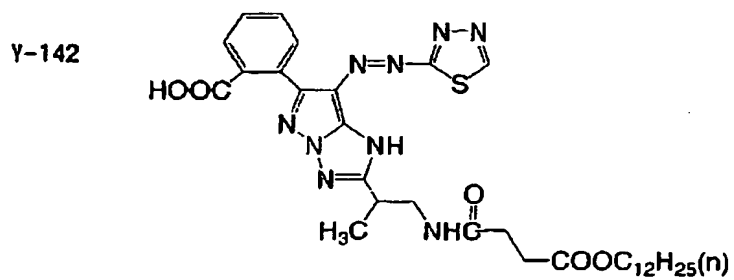
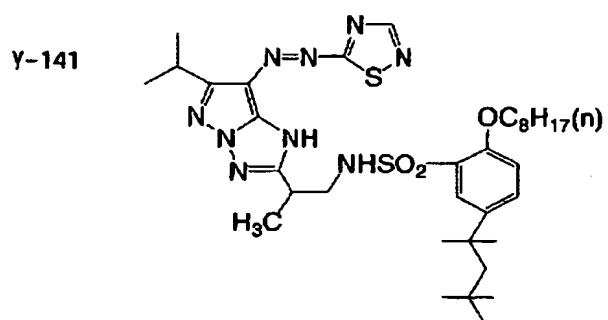
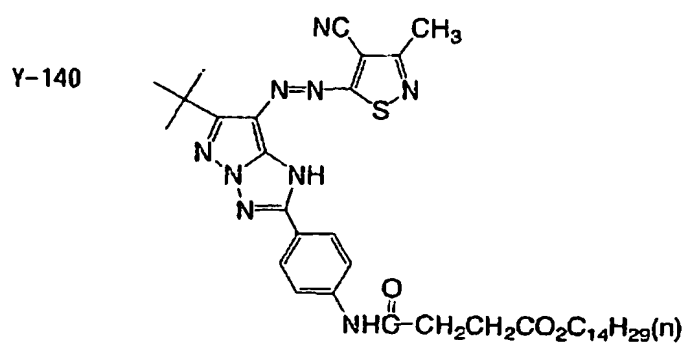


Y-139



【0285】

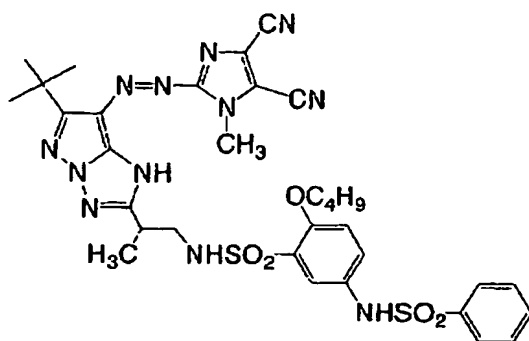
【化 48】



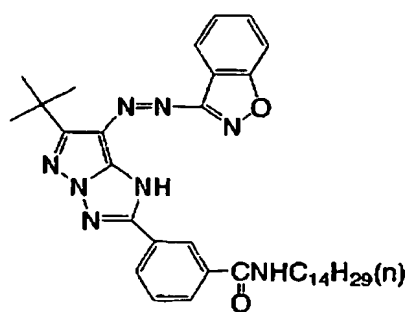
【0286】

【化 49】

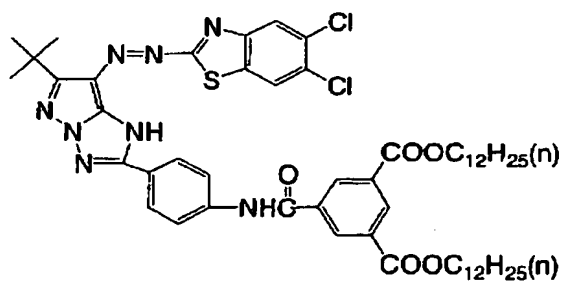
Y-143



Y-144



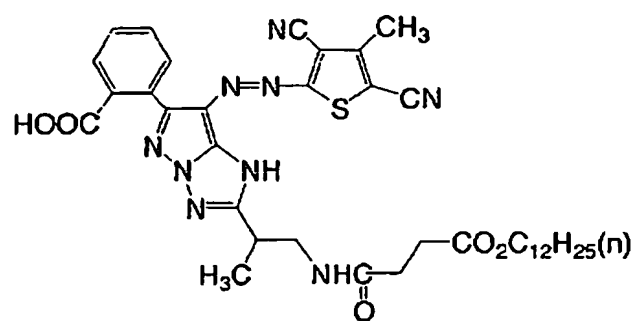
Y-145



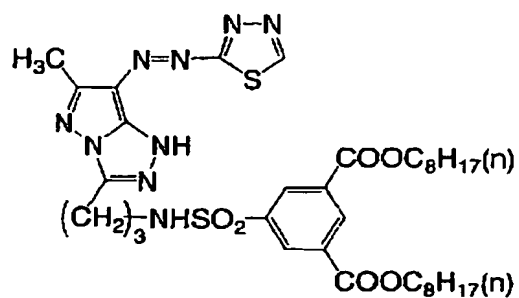
【0287】

【化 50】

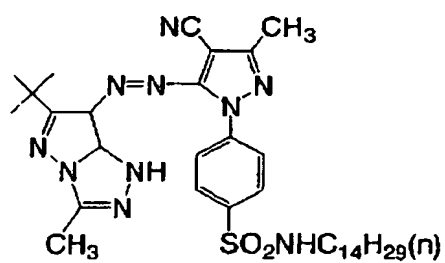
Y-146



Y-147



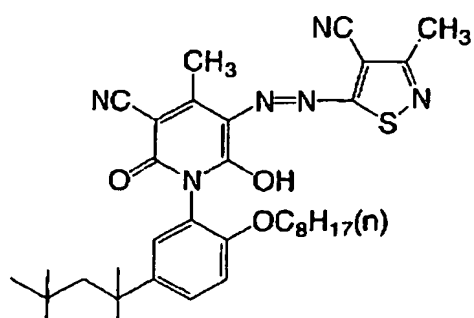
Y-148



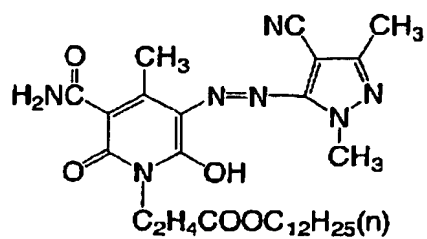
【0288】

【化 51】

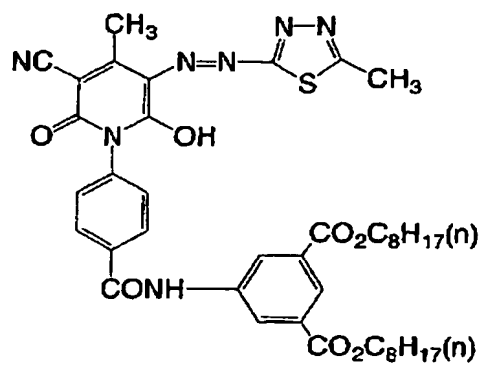
Y-149



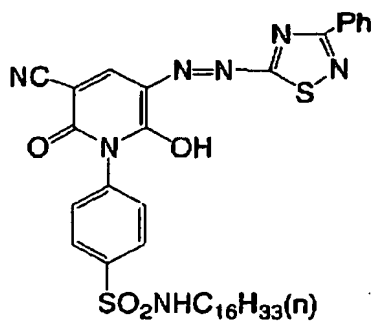
Y-150



Y-151



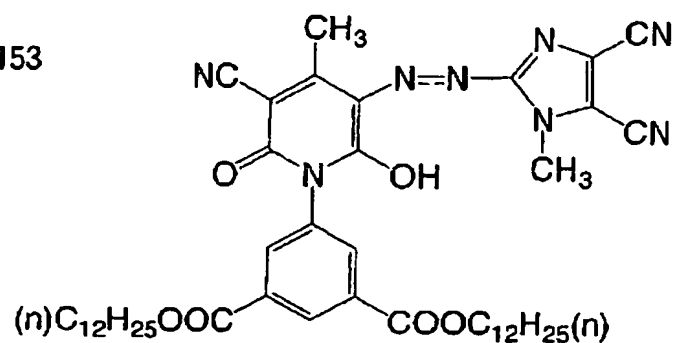
Y-152



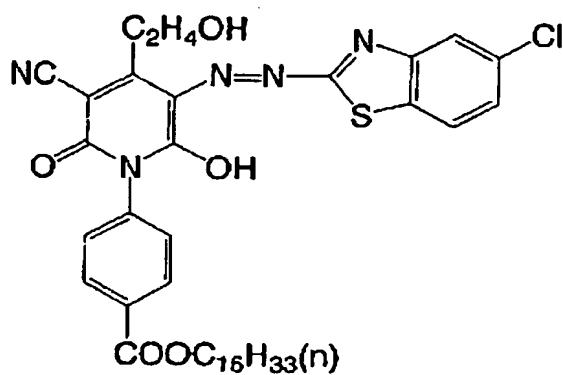
【0289】

【化 5 2】

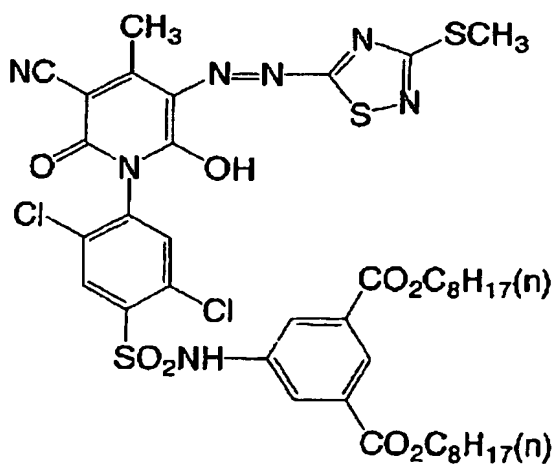
Y-153



Y-154



Y-155



【0290】

前記一般式 (Y-I)、(Y-II)、(Y-III) および (Y-IV) で表される色素は、ジアゾ成分とカプラー成分とのカップリング反応によって合成するこ

とができる。下記に、前記一般式 (Y-II)、(Y-III) および (Y-IV) で表される色素の合成時の収率と λ_{\max} (DMF 中) を下記表に示す。

【0291】

【表 31】

色素	収率(%)	λ_{\max} (nm)
Y1-5	68	448.3
Y1-6	70	460.2
Y1-7	76	461.3
Y1-8	82	458.1
Y1-9	64	462.8
Y1-10	59	449.0
Y1-13	72	455.2
Y1-15	73	456.3
Y1-16	69	465.4
Y2-2	88	443.3
Y2-3	82	444.2
Y2-4	78	450.9
Y2-5	75	448.9
Y2-10	76	452.7

【0292】

本発明のインクセットでは、各インク 100 質量部中、各々の着色剤を 0.2 質量部以上 20 質量部以下含有するのが好ましい。本発明において同色相のインクとして 2 種以上の異なるインクを用いる場合、本発明で規定した酸化電位を有する染料のみで構成されてなくてもよいが、その場合、本発明の規定に適う 1 種のインク濃度に対して、低電位の種類別のインク濃度が 0.05 ~ 0.5 倍であることが好ましい。

【0293】

本発明のインクセットは、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクを少なくとも有するインクセットが好ましく、あるいは、前記ブラック染料 (a b) とともにフルカラーの画像を得るためや色調を整えるために、適宜に他の色材を併用して、例えば、ブラック用、シアン用、マゼンタ用、イエロー用、レッド用、グリーン用及びブルー用のインクを夫々調製し、これらを組み合わせることによって、カラー画像の形成に好適なインクセットとして提供することができる。

。この際、本発明のインクと組み合わせてインクセットを構成する他のインクを調製する場合に用いる着色剤として、種々の色素（染料、顔料）を用いることができる。

本発明のインクジェット用インクに併用することが出来る色素の例としては、例えば以下のものを挙げる事が出来る。

【0294】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げる事ができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0295】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げる事ができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであって

もよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであつてもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであつてもよい。

【0296】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであつても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであつてもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであつてもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであつてもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料（ブラック染料（a b）以外）やカーボンブラック分散液も使用することが出来る。

【0297】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、

192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126

C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127 : 1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52 : 1、172

C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55

C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C.I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46

C.I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C. I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C. I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C. I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

【 0 2 9 8 】

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft、1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げることもできる。

【 0 2 9 9 】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノ系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475

号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン) が最も好ましい。

【 0 3 0 0 】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料 (好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同 5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184) など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料 (好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料 (好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同 2、同 3、同27、同39)、ジオキサジン系顔料 (例えばC. I. Pigment Violet 23、同37)、ジケトピロロピロール系顔料 (例えばC. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料 (例えばC. I. Pigment Violet 29)、アントラキノン系顔料 (例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ系 (例えばC. I. Pigment Red 38、同88) が好ましく用いられる。

【 0 3 0 1 】

黄色顔料としては、アゾ顔料 (好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用しなものの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料 (好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料 (好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラパントロン顔料 (例えばC. I. Pigment Yellow 24など) が好ましく用いられる。

【 0 3 0 2 】

黒顔料としては、無機顔料 (好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネ

タイト) やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料 (C. I. Pigment Orange 13, 16 など) や緑顔料 (C. I. Pigment Green 7 など) を使用してもよい。

【0303】

本発明のインクセットに用いるインクについて上記した染料や顔料などの着色剤に係る説明以外について述べる。

【0304】

次に、本発明のインクセットに用いるインクが含有し得る界面活性剤について説明する。

本発明では、インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

【0305】

界面活性剤の含有量はインクに対して 0.001~15 質量%、好ましくは 0.005~10 質量%、更に好ましくは 0.01~5 質量である。

【0306】

本発明のインクセットに用いるインクは、水性媒体中に前記の染料と界面活性剤を溶解および／または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0307】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解する

ことが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

【0308】

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン

）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0309】

前記染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2，4-ジ-*tert*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1，1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2，4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N，N-ジエチルドデカンアミド、N，N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2，4-ジ-*tert*-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N，N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%～80%のパラフィ

ン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用できる。高沸点溶媒が存在していると、染料やその他の不揮発性成分をインクに分散する際に、析出しにくく、インクの安定性が向上して吐出安定性もよい。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

【0310】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2, 322, 027号、同第2, 533, 514号、同第2, 772, 163号、同第2, 835, 579号、同第3, 594, 171号、同第3, 676, 137号、同第3, 689, 271号、同第3, 700, 454号、同第3, 748, 141号、同第3, 764, 336号、同第3, 765, 897号、同第3, 912, 515号、同第3, 936, 303号、同第4, 004, 928号、同第4, 080, 209号、同第4, 127, 413号、同第4, 193, 802号、同第4, 207, 393号、同第4, 220, 711号、同第4, 239, 851号、同第4, 278, 757号、同第4, 353, 979号、同第4, 363, 873号、同第4, 430, 421号、同第4, 430, 422号、同第4, 464, 464号、同第4, 483, 918号、同第4, 540, 657号、同第4, 684, 606号、同第4, 728, 599号、同第4, 745, 049号、同第4, 935

、321号、同第5, 013, 639号、欧州特許第276, 319A号、同第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01～3.0倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で使用する。

【0311】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフ

ラン、ジオキサン) 等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0312】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるアゾ染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

【0313】

乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0314】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0315】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗

一著 高分子刊行会)」の119ページに記載がある。

【0316】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな影響を与えることが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク1 μ l中で5 μ m以上の粒子を10個以下、1 μ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

【0317】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000(BEE INTERNATIONAL LTD.)があげられる。

【0318】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は 50 MPa 以上であり、好ましくは 60 MPa 以上、更に好ましくは 180 MPa 以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で 2 種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0319】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平 5-148436 号、同 5-295312 号、同 7-97541 号、同 7-82515 号、同 7-118584 号の各公報に詳細が記載されていて、本発明に係るインクジェット用インクセットに用いるインクの調製にも利用できる。

【0320】

本発明のインクセットに用いるインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH 調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0321】

乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー 1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価ア

ルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0322】

浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0323】

本発明に係るインクセット用インクの画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される

紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0324】

画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の第 V I I の I ないし J 項、同 No. 15162、同 No. 18716 の 650 頁左欄、同 No. 36544 の 527 頁、同 No. 307105 の 872 頁、同 No. 15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁～137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0325】

インクに使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02～5.00 質量% 使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に 0.02～5.00 質量% 使用するのが好ましい。

【0326】

本発明のインクセット用インクに加えられる pH 調整剤は pH 調節、分散安定性付与などの点で好適に使用できるものであって、25℃でのインクの pH が 4

～11に調整されていることが好ましい。pHが4未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調製剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウムなどの無機化合物やアンモニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

【0327】

インクセットの各構成インクは、伝導度が0.01～10 S/mの範囲であることが好ましい。中でも好ましい範囲は伝導度が0.05～5 S/mの範囲が好ましい。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリ

ウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、後述される水性媒体の成分を選定することによっても伝導度を調整し得る。

【0328】

本発明のインク粘度は、25℃において1～20 mPa・sである。更に好ましくは2～15 mPa・sであり、特に好ましくは2～10 mPa・sである。30 mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）－材料の開発動向・展望調査－」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

【0329】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒（Pa・s）であるが、通常はミリパスカル秒（mPa・s）を用いる。

【0330】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において20～50 mN/m以下であることが好ましく、20～40 mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50 mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20 mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

表面張力を調整する目的で、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、インクジェット用インクに対して0.01～20質量%の範囲で用いられることが好ましく、0.1～10質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。

【0331】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊るすと、液体と板との接する長さに沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することが出来る。

【0332】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p. 69～90 (1977)]に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

【0333】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート(気泡の生成速度)を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小

さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出出来る。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプロブを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプロブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

【0334】

本発明のインク中における不揮発性成分は、インクの全量の10～70質量%であることがインクの吐出安定性やプリント画質、画像の各種堅牢性や印字後の画像の滲みと印字面のべたつき低減の点で好ましく、20～60質量%であることがインクの吐出安定性や印字後の画像の滲みの低減の点でさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分とは、1気圧のもとでの沸点が150℃以上の液体や固体成分、高分子量成分を意味する。インクジェット用インクの不揮発性成分は、染料、高沸点溶媒、必要により添加されるポリマーラテックス、界面活性剤、染料安定化剤、防黴剤、緩衝剤などであり、これら不揮発性成分の多くは、染料安定化剤以外ではインクの分散安定性を低下させ、また印字後にもインクジェット受像紙上に存在するため、受像紙での染料の会合による安定化を阻害し、画像部の各種堅牢性や高湿度条件下での画像の滲みを悪化させる性質を有している。

【0335】

本発明においては高分子量化合物を含有することも可能である。ここで高分子量化合物とは、インク中に含まれている数平均分子量が5000以上のすべての高分子化合物を指す。これらの高分子化合物としては水性媒体中に実質的に溶解する水溶性高分子化合物や、ポリマーラテックス、ポリマーエマルジョンなどの水分散性高分子化合物、さらには補助溶剤として使用する多価アルコールに溶解するアルコール可溶性高分子化合物などが挙げられるが、実質的にインク液中に均一に溶解又は分散するものであれば、いずれも本発明における高分子量化合物に含まれる。

【0336】

水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキ

サイドなどのポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、多糖類、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチンなどの天然水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体などの水性アクリル樹脂、水性アルキッド樹脂、分子内に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 基を有して実質的に水性媒体中に溶解する水溶性高分子化合物が挙げられる。

また、ポリマーラテックスとしては、スチレン-ブタジエンラテックス、スチレン-アクリルラテックスやポリウレタンラテックスなどが挙げられる。さらに、ポリマーエマルジョンとしては、アクリルエマルジョンなどが挙げられる。

これらの水溶性高分子化合物は単独でも2種以上併用して用いることもできる。

【0337】

水溶性高分子化合物は、すでに述べたように粘度調整剤として、吐出特性の良好な粘度領域にインクの粘度を調節するために使用されるが、その添加量が多いとインクの粘度が高くなってインク液の吐出安定性が低下し、インクが経時したときに沈殿物によってノズルがつまり易くなる。

粘度調整剤の高分子化合物の添加量は、添加する化合物の分子量にもよるが（高分子量のものほど添加量は少なくて済む）、インク全量に対して添加量を0～5質量%、好ましくは0～3質量%、より好ましくは0～1質量%である。

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマ

一等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで20～60 mN/mが好ましい。さらに25～45 mN/mが好ましい。

【0338】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0339】

本発明が適用されるインクジェット記録に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μm 、坪量は10～250 g/m^2 が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインクの受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

支持体としては、両面をポリオレフィン (例、ポリエチレン、ポリスチレン、

ポリブテンおよびそれらのコポリマー) やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0 3 4 0】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法(気相法)によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

【0 3 4 1】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同 1 0 - 1 1 9 4 2 3、同 1 0 - 1 5 7 2 7 7、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1、同 1 1 - 3 4 8 4 0 9、特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 1、同 2 0 0 0 - 4 3 4 0 1、同 2 0 0 0 - 2 1 1 2 3 5、同 2 0 0 0 - 3 0 9 1 5 7、同 2 0 0 1 - 9 6 8 9 7、同 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 7、特開平 1 1 - 9 1 2 4 2、同 8 - 2 0 8 7、同 8 - 2 0 9 0、同 8 - 2 0 9 1、同 8 - 2 0 9 3、同 8 - 1 7 4 9 9 2、同 1 1 - 1 9 2 7 7 7、特開 2 0 0 1 - 3 0 1 3 1 4 などに開示されたものを用いることができる。

【0 3 4 2】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニ

ルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0343】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0344】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0345】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド等が挙げら

れる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0346】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものがあげられる。

【0347】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0348】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263

0 3 6 号、特開平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、特開 2 0 0 1 - 3 1 0 5 4 7 号に記載されている材料などを用いることが出来る。

【 0 3 4 9 】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、p H 調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は 1 層でも 2 層でもよい。

【 0 3 5 0 】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【 0 3 5 1 】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【 0 3 5 2 】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0353】

本発明のインクセットを適用するインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0354】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【0355】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0356】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0357】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0358】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【0359】

インクの製造において、染料などの添加物の溶解工程等に音波振動を加えることもできる。

音波振動とは、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。

音波振動は、通常、振動数 20 kHz 以上、好ましくは 40 kHz 以上、より好ましくは 50 kHz の超音波である。また音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上である。また、音波振動の付与時間としては、通常、10 分～1 時間程度である。

【0360】

音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

即ち、上記少なくとも音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

【0361】

実施の形態としては媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

音波振動を加える工程における、音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

【0362】

本発明のインクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.25\mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものを使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用

いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

【0363】

この濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、前述の脱泡工程を別途設けることが好ましい。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。超音波による脱泡の場合は、好ましくは30秒～2時間、より好ましくは5分～1時間程度脱泡操作を行うとよい。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス1000以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

【0364】

本発明におけるインクの記録材料上への打滴体積は0.1p1以上100p1以下である。打滴体積の好ましい範囲は0.5p1以上50p1以下であり、特に好ましい範囲は2p1以上50p1以下である。

【0365】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。インクの

打滴体積の制御は主にプリントヘッドにより行われる。

【0366】

例えばサーマルインクジェット方式の場合、プリントヘッドの構造で打滴体積を制御することが可能である。すなわち、インク室、加熱部、ノズルの大きさを変えることにより、所望のサイズで打滴することができる。またサーマルインクジェット方式であっても、加熱部やノズルの大きさが異なる複数のプリントヘッドを持たせることで、複数サイズの打滴を実現することも可能である。

ピエゾ素子を用いたドロップオンデマンド方式の場合、サーマルインクジェット方式と同様にプリントヘッドの構造上打滴体積を変えることも可能であるが、後述するようにピエゾ素子を駆動する駆動信号の波形を制御することにより、同じ構造のプリントヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

【0367】

本発明においてインクを、記録材料へ打滴するときの吐出周波数は1 KHz以上である。

写真のように、高画質の画像を記録するためには、小さいインク滴で鮮鋭度の高い画像を再現するため、打滴密度を600 dpi（1インチあたりのドット数）以上とする必要がある。

一方、インクを複数のノズルを有するヘッドで打滴するにあたり、記録紙とヘッドが互いに直交する方向に移動して記録するタイプでは同時に駆動できるヘッドの数は数十から200程度であり、ラインヘッドと呼ばれるヘッドが固定されたタイプでも数百であるという制約がある。これは駆動電力に制約があることや、ヘッドでの発熱が画像に影響を及ぼすため、多数のヘッドノズルを同時に駆動できないためである。

【0368】

ここで駆動周波数を高くすることにより、記録速度を上げることが可能である。

打滴周波数を制御するには、サーマルインクジェット方式の場合、ヘッドを加熱するヘッド駆動信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾ方式の場合、ピエゾを駆動する信号の周波数を制御することで可能であ

る。

ピエゾヘッドの駆動に関して説明する。プリントすべき画像信号はプリンタ制御部により、打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が決定され、プリントヘッドを駆動する信号が作成される。駆動信号はプリントヘッドに供給される。打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数は、エピゾを駆動する信号により制御される。ここで打滴サイズと打滴速度は駆動波形の形状と振幅で決定され、周波数は信号の繰返し周期で決定される。

この打滴周波数を 1 0 KHz に設定すると、1 0 0 マイクロ秒ごとにヘッドは駆動され、4 0 0 マイクロ秒で 1 ラインの記録が終了する。記録紙の移動速度を 4 0 0 マイクロ秒に 1 / 6 0 0 インチすなわち約 4 2 ミクロン移動するように設定することにより、1. 2 秒に 1 枚の速度でプリントすることが出来る。

【 0 3 6 9 】

本発明の実施の際に用いる印刷装置の構成、プリンタの構成に関しては、たとえば特開平 11-170527 に開示されるような様態が好適である。また、インクカートリッジに関しては、たとえば特開平 5-229133 に開示されるものが好適である。吸引およびその際に印字ヘッド 2 8 を覆うキャップ等の構成に関しては、たとえば特開平 7-276671 に開示されるものが好適である。また、ヘッド近傍には特開平 9-277552 に開示されるような気泡を排除するためのフィルタを備えることが好適である。

また、ノズルの表面は特願 2001-016738 に記載されるような撥水処理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

【 0 3 7 0 】

また、ノズルの表面は特願 2001-016738 に記載されるような撥水処理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

本発明のインクジェット記録方法は、インクジェット記録用インク組成物を、記録材料へ打滴するときの平均打滴速度が 2 m/sec 以上、好ましくは 5 m/sec 以上であることが好ましい。

打滴速度の制御は、ヘッドを駆動する波形の形状と振幅を制御することにより行う。

また複数の駆動波形を使い分けることにより、同じヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

【0371】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例)

下記の成分に超純水（抵抗値 18 M Ω 以上）を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後、平均孔径 0.25 μ m のマイクロフィルターで減圧濾過して各インク液 によるインクセット 101 を調製した。

【0372】

【表 3 2】

表 3 2 (インクセット 101 構成)

	C	LC	M	LM	Y	DY	Bk
染料	C-1 45g	C-1 15g	M-1 30g	M-1 10g	Y-1 30g	Y-1 30g C-1 3g M-1 5g	Bk-1 55g BK-2 15g
BTZ	3g	3g	3g	3g	3g	3g	3g
UR	12g	5g	10g	5g	10g	15g	17g
DGB	—	—	—	—	130g	125g	120g
TGB	150g	140g	120g	120g	—	—	—
DEG	100g	100g	90g	80g	—	—	—
TEG	—	—	—	—	110g	125g	100g
GR	120g	130g	130g	120g	125g	135g	125g
PRD	35g	35g	—	—	—	—	35g
TEA	10g	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRX	1g	1g	1g	1g	1g	1g	1g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g	10g

【0373】

上記表に記した化合物記号は、下記化合物を指している。

BTZ：ベンゾトリアゾール

UR：尿素

DGB：ジエチレングリコールモノブチルエーテル

TGB：トリエチレングリコールモノブチルエーテル

DEG：ジエチレングリコール

TEG：トリエチレングリコール

GR：グリセリン

PRD：2-ピロリドン

TEA：トリエタノールアミン (TEA)

PRX：プロキセルXL2(S) Avecia社製

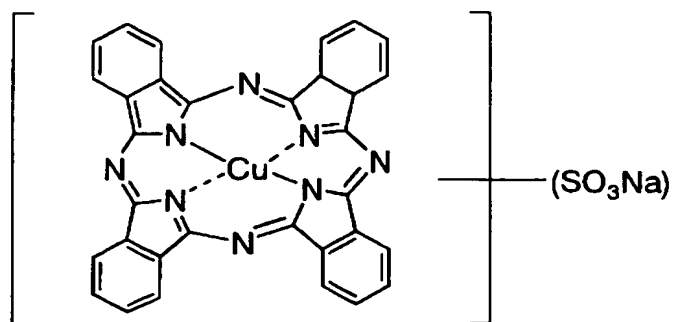
SW：サーフィノールSTG

上記表 3 2 及び後に記す表 3 3 に用いるシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各染料の構造を以下に示す。

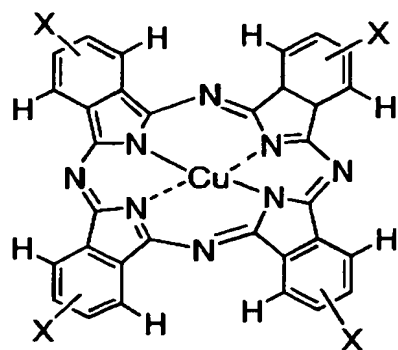
【 0 3 7 4 】

【化 5 3】

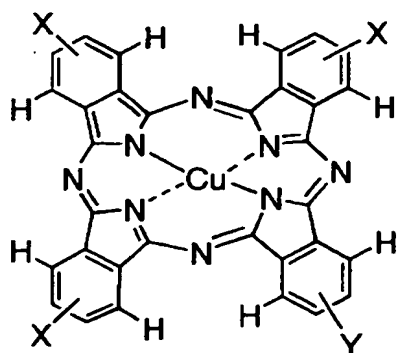
C-1



C-2

X = -SO₂(CH₂)₃SO₃Li

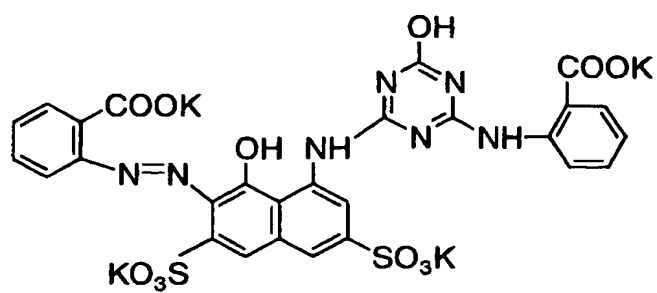
C-3

X = -SO₂(CH₂)₃SO₃LiY = -SO₂(CH₂)₃SO₂NHCH₂CH(OH)CH₃

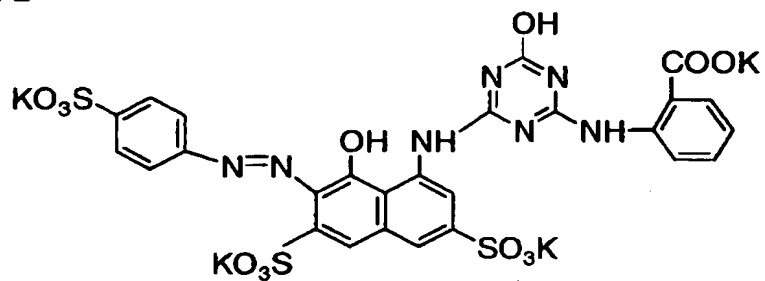
【0 3 7 5】

【化 5 4】

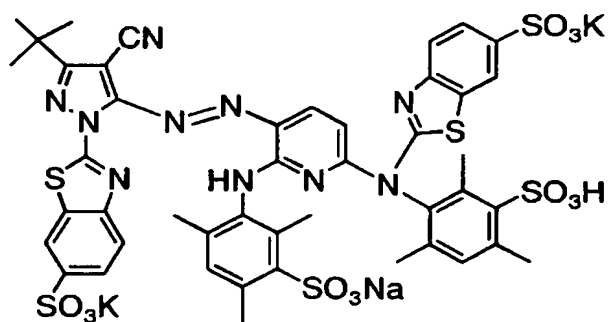
M-1



M-2



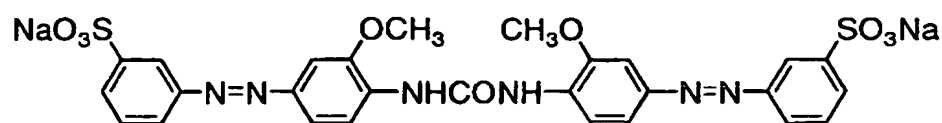
M-3



【0 3 7 6】

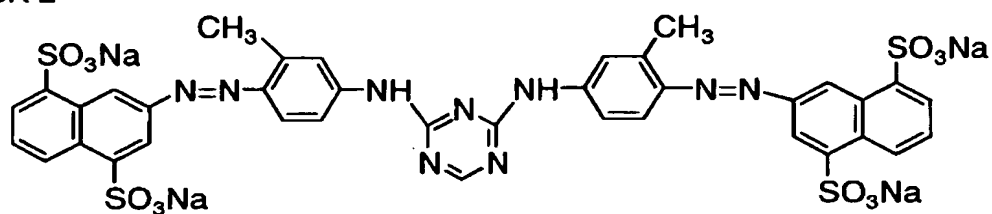
【化 5 5】

Y-1



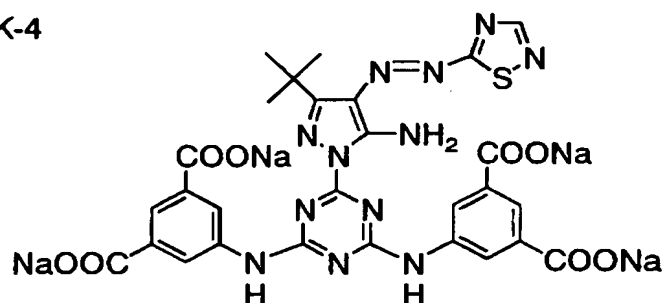
Y-2

BK-2

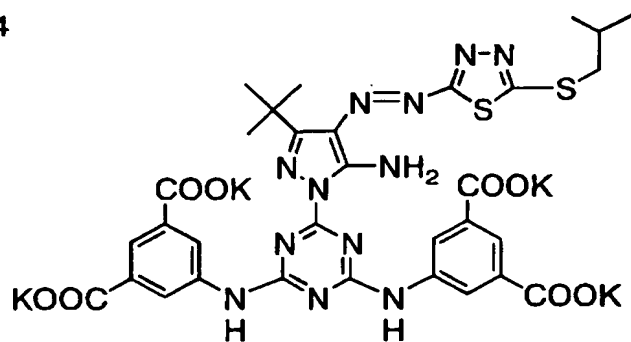


Y-3

BK-4



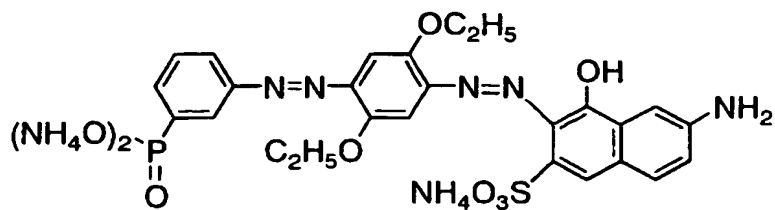
Y-4



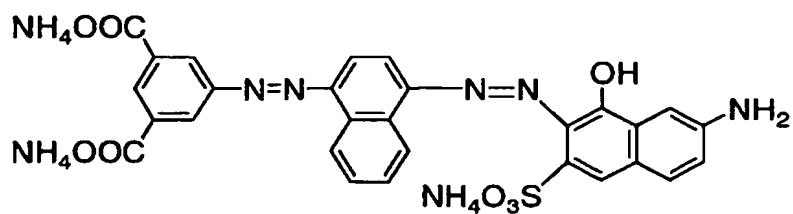
【0 3 7 7】

【化 5 6】

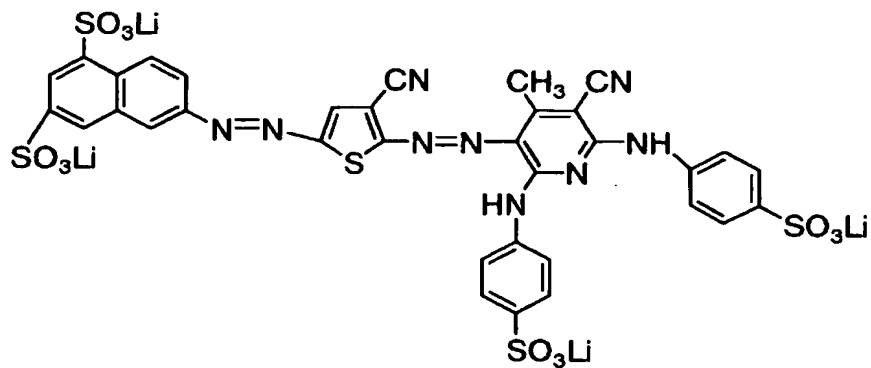
BK-1



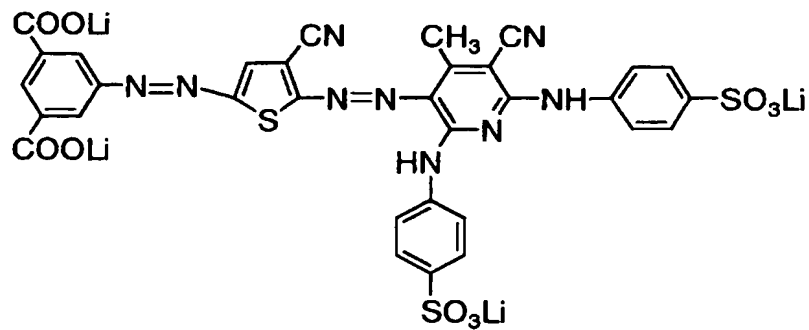
BK-3



BK-5



BK-6



【0378】

インクセット101に対して、下記の通りに染料を変更した以外は、全く同じ構

成のインクセット102～110をそれぞれ作製した。

【0379】

【表33】

(表33)

	C	LC	M	LM	Y	DY	Bk
101 (比較例)	C-1	C-1	M-1	M-1	Y-1	Y-1 C-1 M-1	Bk-1 Bk-2
102 (比較例)	C-1	C-1	M-1	M-2	Y-1	Y-1 C-1 M-2	Bk-1 Bk-2
103 (比較例)	C-1	C-1	M-2	M-2	Y-2	Y-1 C-1 M-1	Bk-1 Bk-2
104 (比較例)	C-2	C-2	M-2	M-2	Y-1	Y-1 C-1 M-1	Bk-3 Bk-2
105 (本発明)	C-2	C-2	M-3	M-3	Y-3	Y-3 C-2 M-3	Bk-4 Bk-5
106 (本発明)	C-2	C-2	M-3	M-3	Y-4	Y-3 C-2 M-3	Bk-4 Bk-5
107 (本発明)	C-2	C-2	M-3	M-3	Y-3	Y-4 C-2 M-3	Bk-4 Bk-6
108 (本発明)	C-3	C-3	M-3	M-3	Y-3	Y-3 C-2 M-3	Bk-4 Bk-5
109 (本発明)	C-3	C-3	M-3	M-3	Y-4	Y-3 C-2 M-3	Bk-4 Bk-6
110 (本発明)	C-3	C-3	M-3	M-3	Y-3	Y-4 C-2 M-3	Bk-4 Bk-5

【0380】

ここで使用した染料の酸化電位測定値を表20に示す。酸化電位は、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN, N-ジメチルホルムアミド中（化合物の濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）で、参照電極としてSCE（飽和カロメル電極）、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポーラログラフィーにより測定した。

【 0 3 8 1 】

【表 3 4】

(表 3 4)

	Eox<1.0V	Eox>1.0V
シアン	C-1	C-2, C-3
マゼンタ	M-1, M-2	M-3
イエロー	Y-1, Y-2	Y-3, Y-4
ブラック	Bk-1, Bk-2, Bk-3	Bk-4, Bk-5, Bk-6

【 0 3 8 2 】

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのインクカートリッジに装填し、単色及びグレーの階段状画像パターンと人物の写ったポートレート画像を印字させた。

受像シートは、富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの褪色速度定数比と画像堅牢性の評価を行った。

【 0 3 8 3 】

(評価実験)

1) 褪色速度定数比

イエロー、マゼンタ、シアン単色及びグレー（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各等吐出量）の階段状画像パターン試料について後述する 2) -③記載のオゾン曝気試験装置と本明細書本文中に前記した方法にしたがって、褪色速度定数比を求めた。すなわち、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック単独のインクを用いてその色相濃度域の濃度をX-Rite濃度測定機のステータスAフィルターにより測定した反射濃度がほぼ 1.0 ± 0.1 となるように印字したパターンを作製した。また一方で、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各等吐出量の混合色画像中におけるイエロー、マゼンタ、シアン濃度をそれぞれのステータスAフィルターにより測定した反射濃度がほぼ 1.0 ± 0.1 となるように印字したパターンを別に作製した。各画像パターンについてオゾン曝気試験装置にて時間・濃度曲線を求め、前記した方法にしたがって、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックインクの褪色速度定数比を求めた。イエロー、マゼンタ、シアン及

びブラックインクの褪色速度定数比のすべてが0.7～1.3の範囲にあるものをA、1種又は2種のインクの褪色速度定数比が0.7～1.3の範囲にないものをB、3種以上のインクの褪色速度定数比が0.7～1.3の範囲にないものをCと評価した。

表35に褪色速度定数比の評価結果を示した。

【0384】

2) 画像保存性については、印字サンプルを用いて、以下の評価を行った。

①光堅牢性は印字し、X-rite 310にて印字部の反射濃度を測定した後アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日照射した後、再びX-rite 310にて印字部の反射濃度の測定を行った。初期に比べて画像低下レベルが許容範囲のものをA、濃度低下は少ないものの、カラーバランスが崩れてしまったものをB、明らかに濃度低下して画像レベルが大きく低下したものをCとした。

【0385】

②熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をC、変色などが認められた場合をDとした。

【0386】

③耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス雰囲気中に放置の前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

何れの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

得られた結果を表に示す。

【0387】

【表35】

(表35)

No.	褪色速度 定数比	光堅牢性	熱堅牢性	O ₃ 堅牢性
PM-950C(Bk)(比較例)	B	B	B	C
101(比較例)	C	C	B	C
102(比較例)	C	C	B	C
103(比較例)	C	C	B	C
104(比較例)	C	B	B	B
105(本発明)	A	A	A	A
106(本発明)	A	A	A	A
107(本発明)	A	A	A	A
108(本発明)	A	A	A	A
109(本発明)	A	A	A	A
110(本発明)	A	A	A	A

【0388】

表の結果から、本発明のインクを使用した系ではすべての性能で比較例に対して勝っていることがわかった。

【0389】

【発明の効果】

構成インクセットのすべてが1.0 V vs SCE以上である本発明のインクセットを用いることにより、画質が良好であって、かつ画像の色に係らず経時安定性、耐光性、耐水性等の画像堅牢性に優れた画像が得られる。とくに本文中に規定した褪色速度定数比が0.7～1.3である（構成インク間の堅牢性レベルが近い）時に発明の効果が顕著に発揮される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 得られる画像の画質が良好であって、かつ画像の色に係らず経時安定性、耐光性、耐水性等の画像堅牢性に優れたインクジェット用インクセット及びそれを用いるインクジェット画像記録方法を提供すること。

【解決手段】 インクセットの構成インクのいずれも、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である染料を少なくとも1つ含有するインクであることを特徴とするインクジェット用インクセット。中でも、いずれのインクについても、そのインクを単独で用いて描画した画像の褪色速度定数(k_1)と、インクセットを構成するすべての構成インクを等量用いて描画した混合色画像の該 k_1 の測定と同じ濃度測定光に対する褪色速度定数(k_2)との比、 k_1/k_2 が0.7~1.3であるインクジェット用インクセット。

【選択図】 なし

特願 2003-088356

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社